

**Untersuchungen zum  
strukturkorrelierten Ionentransport  
mittels BIIT und ToF-SIMS durch  
ultradünne Polymerfilme**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

Dipl.-Chem. Veronika Wesp  
aus Augsburg

Marburg, 2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2011 bis Mai 2015 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Parak

Tag der Einreichung: 13.05.2015

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2015

Hochschulkennziffer: 1180

Meinen lieben Eltern

„Unser größter Triumph liegt nicht darin, niemals zu fallen,  
sondern darin, immer wieder aufzustehen.“

(Ralph Waldo Emerson)

# Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel für die Betreuung dieser Arbeit und die fachlichen Diskussionen, sowie die Freiräume, die ich während der gesamten Zeit für meine Experimente nutzen konnte.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Parak danke ich recht herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Bereitstellung der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filme durch Herrn Dr. Dominik Hühn und Herrn Jonas Hühn.

Frau Dr. Ilka Paulus und Herrn Tobias Moss danke ich für die Herstellung der deponierten PPX-Polymerfilme, die diese Aufgabe durch den Umzug von Herrn Prof. Dr. Greiner nach Bayreuth für mich übernommen haben.

Für die große Hilfsbereitschaft zur Umsetzung von Umbaumaßnahmen bezüglich meiner Apparatur danke ich sehr den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt um Herrn Werner Kröschel und der feinmechanischen Werkstätten um Herrn Friedbert Bepperling. Insbesondere danke ich hierbei Herrn Nobert Frommknecht und Herrn Karl Keitzel, die mir nicht nur mit ihrem fachlichen Wissen weiterhelfen konnten, sondern auch Aufträge erledigt haben, wenn es ganz schnell gehen musste.

Der Massenabteilung um Herrn Dr. Uwe Linne und Herrn Jan Bamberger danke ich für ihre schnelle und stets sehr freundliche Art und v.a. deren Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen am ToF-SIMS.

Frau Dr. Julia Zakel und Herrn Johannes Martin kann ich einen großen Dank als Büromitbewohner aussprechen. Ich fand es immer sehr unterhaltsam und informativ mit euch. Julia, Thomas und Sylvia danke ich vor allem auch für die nette Aufnahme zum Semesteressen - die Dienstage werden mir fehlen.

Herrn Johannes Martin, Herrn Dr. Martin Schäfer und Herrn Jürgen Wesp danke ich zudem für die gründliche Durchsicht meiner Arbeit und die netten, aufmunternden Worte während dieser Zeit. Bei warmen herzlichen Worten darf ich auch nicht Frau Elke Waschk vergessen, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand.

Herrn David Budina und Herrn Stephan Schuld darf ich neben ihrer großen Hilfsbereitschaft bei fachlichen Problemen auch für die netten Gespräche danken.

Der größte Dank gilt jedoch meiner Familie, die mir mit ihrer großartigen Unterstützung und dem bedingungslosen Rückhalt seit jeher viel Kraft und das nötige Durchhaltevermögen geben haben. Dir, lieber Frank, kann ich nur danke sagen, insbesondere für die letzten Monate.

# Kurzzusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit sind die Untersuchungen von sehr dünnen deponierten Polymerfilmen im Bereich von 4 nm bis etwa 400 nm und deren Einfluss auf den Ionentransport bei der Variation der Dicke des Polymerfilms, beim Wechsel des Materials der verwendeten Rückseitenelektrode und der Art des Emitterions. Explizit stehen das thermoplastische, oberflächenkonforme, semikristalline Polymer Polyparaxylol (PPX) und die Polymerelektrolytmembranen (PAH/PSS)<sub>n</sub> bestehend aus Schichten von Poly(allylaminhydrochlorid) und Poly(styrol-4-natriumsulfonat) im Fokus der Arbeit. Die verwendeten Messtechniken beinhalten den in der AG Weitzel entwickelten Bombardement induzierten Ionentransport (BIIT) zum Beschuss der deponierten Polymerfilme mit einem homogenen niederenergetischen Alkaliionenstrahl. Anschließend erfolgt die Vermessung der bombardierten Proben mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) zur Ermittlung der räumlichen Konzentrationsverteilung. Über die BIIT-Technik lassen sich Strom-Zeit- und Strom-Spannungs-Kurven aufnehmen durch welche Rückschlüsse auf die strukturelle Beschaffenheit des Polymers gezogen werden können. Aus den Strom-Zeit-Kurven können die Zeitkonstanten  $\tau$  und die eingetragenen Ladungsmengen  $Q$  in Abhängigkeit von der strukturellen Beschaffenheit des Polymers und durch die Verwendung unterschiedlicher metallischer Substrate ermittelt werden. Insbesondere kann in dieser Arbeit erstmalig der Unterschied von Proben mit durchgehenden Korngrenzen, den NIPs (engl. *non-intermittent pathways*), und Proben ohne NIPs in Form von linearen und quadratischen Strom-Spannungs-Kurven dargestellt und über ToF-SIMS Tiefenprofilierung visualisiert werden. Aus den Strom-Spannungs-Kurven werden die Diffusionskonstanten und die Aktivierungsenergie aus temperaturabhängigen Messungen in Bezug auf das verwendete Alkaliion und das verwendete Substrat ermittelt. Ex-situ erfolgt eine Tiefenprofilierung der durch BIIT bestrahlten Proben. Durch die geringe Dicke der Polymerfilme kann erstmalig die Ausbildung einer Alkaliion beinhaltenden Interphase, analog zur SEI (engl. *solid electrolyte interphase*), als Resultat der Neutralisation der Alkaliionen an der Rückseitenelektrode via ToF-SIMS betrachtet werden. Daneben werden in dieser Arbeit die Einflüsse auf die Strom-Spannungs-Kurven durch den Wechsel des Substratmaterials und den Wechsel des Emitterions hinsichtlich der elektrochemischen Beschreibung des BIIT Experiments und gemäß ihrer unterschiedlichen Diffusionskonstanten diskutiert. Durch die Kopplung von BIIT und anschließender ToF-SIMS Tiefenprofilierung können gezielt die Mischbarkeiten bzw. Unmischbarkeiten von Metall-Metallsystemen untersucht werden. Für die (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Schichten werden in dieser Arbeit dickenabhängige und temperaturabhängige Leitfähigkeitsstudien mittels BIIT aufgezeigt und in Hinblick auf die Präparationsmethode diskutiert.

# Abstract

The central aspect of this thesis is the investigation of ultra-thin deposited polymer films in the range between 4 nm to 400 nm and its influence on the ion transport by varying the thickness of the polymer film, the material of the backside electrode and the species of the emitted ions. Explicitly, the thermoplastic, surface conform and semi crystalline polymer poly-para-xylylene (PPX) and the polyelectrolyte multilayer (PAH/PSS)<sub>n</sub> consisting of layers of poly(allylamine hydrochloride) and poly(sodium 4-styrenesulfonate) are investigated extensively. The measurement techniques applied in this work are on the one hand the bombardment induced ion transport (BIIT) which has been established in the working group of Prof. Dr. Weitzel and results in a homogeneous, low-energetic alkaline ion beam hitting the polymer surface. On the other hand, ex-situ measurements of the bombarded polymer samples are performed via time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) in order to obtain space-dependent concentration profiles. BIIT technique enables the generation of current-time- and current-voltage-curves structural characteristics of the samples can be derived from. Time constants  $\tau$  and the amount of inserted charge  $Q$  into the PPX-Films can be obtained from current-time-curves as a function of the PPX structure and of the underlying metallic substrate. In this work the differences of samples with non-intermittent pathways (NIPs) and samples with no NIPs can be distinguished by different behavior of the current-voltage-curves and are visualized by ToF-SIMS depth profiling. A linear current-voltage-characteristic is obtained if NIPs are dominating the sample. If the bulk material of the polymer is dominating, a quadratic current-voltage curve can be fitted. Furthermore the diffusion constant and the activation energy of temperature dependent measurements can be derived from the current-voltage-characteristics as a function of the used alkaline ion and the used substrate. Ex-situ depth profiling with ToF-SIMS on BIIT long-time bombarded samples allows to get insight in the concentration distribution within the samples. Due to the low extend of the polymer layers the formation of an alkali ion interphase, analogous to the solid electrolyte interphase (SEI) in batteries, can be observed via ToF-SIMS depth profiling for the first time. The interphase is formed between the polymer film and the metal substrate as a consequence of the alkaline ion neutralization at the backside electrode. Further investigations consider the behavior of current-voltage-curves as a function of the underlying substrate material and the type of emitted ion in comparison to the electrochemical description of BIIT experiment and the different diffusion coefficients. The interconnection of BIIT and ToF-SIMS measurements allows to obtain information about miscibility and immiscibility of metal-metal-systems. For (PAH/PSS)<sub>n</sub> systems thickness- and temperature-dependent conductivity studies are performed by BIIT and discussed as a function of their preparation method.

# Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
Abb.	Abbildung
bcc	kubisch innenzentrierte Packung (engl. <i>body centered cubic</i> )
BIIT	Bombardement induzierter Ionentransport
Blind	Blindstrom
bzw.	beziehungsweise
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl. <i>chemical vapour deposition</i> )
DC	Gleichstrom (engl. <i>direct current</i> )
det.	detektiert
DL	Doppellage
DSC-S	Zweiquellen Sputterkanone (engl. <i>dual source column for sputtering</i> )
<i>E</i>	Emitter
$E_A$	Aktivierungsenergie
ESt	Edelstahl
et al.	und andere (lat. <i>et alii</i> )
exp.	experimentell
lbl	Schichtwachstum (engl. <i>layer-by-layer</i> )
LMIG	Flüssigmetallionenkanone (engl. <i>liquid metal ion gun</i> )
$M^+$	Alkaliion
MCP	Mikrokanalplatten (engl. <i>micro channel plate</i> )
Me	Metall
NIP	nicht unterbrochener Pfad (engl. <i>non-intermittent pathway</i> )
NPP	Nernst-Planck-Poisson
NEW	Normalwasserstoffelektrode
OF	Oberfläche
PAH	Poly-(allylaminhydrochlorid), engl. <i>poly(allylamine hydrochloride)</i>



PAH/PSS	Poly-(allylaminhydrochlorid)/Poly(styrol-4-natriumsulfonat), (engl. <i>poly(sodium 4-styrene sulfonate)</i> )
PEEK	Polyetheretherketon
PEM	Polymerelektrolytmultilage
PID	proportional-integral-differentiell (engl. <i>proportional integral derivative</i> )
PPX	Poly(paraxylol)
PSS	Poly(styrol-4-natriumsulfonat) (engl. <i>poly(sodium 4-styrenesulfonate)</i> )
Rep	Repeller-
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s.	siehe
SEI	Festkörperelektrolytzwischenphase (engl. <i>solid electrolyte interphase</i> )
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl. <i>scanning electron microscopy</i> )
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. <i>secondary ion mass spectrometry</i> )
ToF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. <i>time-of-flight secondary ion mass spectrometry</i> )
vgl.	vergleiche
WD	Arbeitsabstand (engl. <i>working distance</i> )
z.B.	zum Beispiel

# Naturkonstanten

$a$	Aktivität
$A$	Fläche
$\alpha$	Ionisierungswahrscheinlichkeit
$a,b,c$	Approximationsparameter
$c$	Konzentration
$C$	Kapazität
$d$	Dicke
$D$	Diffusionskonstante
$\delta$	Korngrenze
$D_0$	Materialkonstante der Diffusion
$\Delta G_R$	freie Enthalpie
$e$	Elementarladung, $e=1.602176465 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ [1]
$E$	elektrisches Feld
$E_{\text{kin}}$	kinetische Energie
$E_A$	Aktivierungsenergie
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante/Permittivität
$\varepsilon_p$	Porosität
$\varepsilon_r$	relative Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums, $\varepsilon_0=8.854187817 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ [1]
$\eta$	Transmission, Viskosität
$F$	Faraday-Konstante, $F= 96485.3415 \text{ Cmol}^{-1}$ [1]
$G$	Leitwert
$\Gamma_0$	Versuchsfrequenz
$I$	Strom
$J$	Stromdichte, Teilchenfluss
$\bar{l}$	Sprunglänge
$\kappa$	Materialkonstante

$k_B$	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ [1]
$\mu$	ionische Mobilität, chemisches Potential
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential
$M$	molare Masse
$m/z$	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
$N$	Teilchenzahl
$N_A$	Avogadrokonstante, $N_A = 6.022141 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ [1]
$n$	Ionendichte
$n_i$	Stoffmenge
$\Phi$	Potential
$\Psi$	Austrittsarbeit
$Q$	Ladung
$\delta Q$	deponierte Menge
$r$	hydrodynamischer Radius
$R$	ohmscher Widerstand
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Leitfähigkeit, Standardabweichung
$\sigma_0$	präexponentieller Faktor
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$\tau$	Zeitkonstante,
$\tau_G$	Tortuosität
$\theta$	prozentualer Anteil des Fragments $m$ in der Oberflächenlage
$T_g$	Glastemperatur
$U$	elektrische Spannung
$v$	Geschwindigkeit
$V$	Volumen
$V_m$	molares Volumen
$\bar{x}$	mittlere Weglänge

$\overline{x^2}$	mittleres Verschiebungsquadrat
Y	Sputterausbeute
z	Ladungszahl

# *Inhaltsverzeichnis*

1. Einleitung und Motivation .....	1
2. Theorie .....	3
2.1 Polymere .....	3
2.1.1 Polyparaxylol .....	3
2.1.2 Poly(allylaminhydrochlorid)/Poly(styrol-4-natriumsulfonat)-PAH/PSS .....	7
2.2 Thermionische Emission .....	12
2.3 Transportprozesse .....	15
2.3.1 Diffusion .....	15
2.3.2 Elektrodifffusion .....	20
2.4 NIPs, Nanokanäle und Porosität .....	28
2.6 Elektrochemische Beschreibung des BIIT .....	29
2.7 Festkörperelektrolytzwischenphase-SEI .....	34
2.8 ToF-SIMS .....	36
2.9 Rasterelektronenmikroskop (REM) .....	44
3. Experimentalteil .....	46
3.1 Synthese der Alkaliemitter .....	46
3.2 Emittergeometrie .....	47
3.3 Aufbauten zu den BIIT Experimenten .....	49
3.3.1 PPX-Apparatur .....	49
3.3.2 Polymerelektrolytapparatur .....	53
3.4 Probenpräparation .....	54
3.5 ToF-SIMS .....	57
3.6 REM .....	59
3.7 Dektak .....	59
4. Ergebnisse und Diskussion .....	60
4.1 PPX-Filme .....	60
4.1.1 Weiterentwicklung der Apparatur .....	61
4.1.2 Ergebnisse aus den Strom-Zeitkurven via BIIT .....	62
4.1.3 Ergebnisse aus den Strom-Spannungs-Kurven via BIIT .....	77
4.1.4 Ergebnisse der ToF-SIMS Messungen .....	91
4.1.5 Ergebnisse der Bestimmung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom verwendeten Substrat .....	116

4.1.6 Einfluss der Anzahl der Beschichtungen .....	121
4.1.7 Intaktheitskriterien für PPX-Filme/Alterungsprozesse .....	122
4.2 (PAH/PSS) <sub>n</sub> -Filme.....	124
4.2.1 Dickenabhängigkeit vom Leitwert in (PAH/PSS) <sub>n</sub> -Filmen .....	124
4.2.2 Anomalien in den Strom-Spannungs-Kurven .....	127
4.2.3 ToF-SIMS Massenspektren der (PAH/PSS) <sub>n</sub> -Filme.....	129
4.2.4 Temperaturabhängigkeit vom Ionentransport im (PAH/PSS) <sub>12</sub> -Film.....	129
5. Zusammenfassung und Ausblick .....	133
6. Literaturverzeichnis.....	142
7. Anhang.....	i
8. Wissenschaftlicher Werdegang.....	xxviii

# 1. Einleitung und Motivation

Diffusion ist ein allgegenwärtiger Prozess. Sei es im Alltag beim Durchmischen von Flüssigkeiten, in der Batterieforschung oder selbst in Hochspannungsleitungen. Die genaue Kenntnis der Diffusionvorgänge in Materialien ist dabei von großem Interesse, um die ablaufenden Prozesse hinreichend gut zu verstehen und Verlustmechanismen sowie Degradationsprozesse gezielt minimieren zu können. So kommt es in der Batterietechnologie durch gerichteten Ionentransport zu den Elektroden zur Ausbildung von Festkörperelektrolytinterphasen, den sog. SEI (engl. *solid electrolyte interphases*). Diese Zwischenphase bestimmt maßgeblich die Leistungsfähigkeit der Batterie und ist somit Gegenstand aktueller Forschung [2],[3],[4],[5]. Durch die Vielfältigkeit der Bestandteile der SEI, die organischer, anorganischer, kristalliner, amorpher Natur sind, ergibt sich auch eine Komplexität der beeinflussenden Faktoren, die es zu entschlüsseln gilt. In Hochspannungsleitungen treten Alterungsprozesse in Form von Diffusion der Kupferionen in das isolierende Korundmaterial auf [6]. In Anbetracht der verlorenen Leistung und den dadurch zusätzlich entstehenden Kosten sind Untersuchungen im Labormaßstab zur Minimierung der Verluste und einer Steigerung der Effizienz notwendig. Neben der Kenntnis der Diffusionsvorgänge und deren Auswirkungen ist zudem die genaue strukturelle Beschaffenheit des Materials von großer Bedeutung. In dieser Arbeit werden demnach Transporteigenschaften von Ionen über den Bombardement induzierten Ionentransport (BIIT) und die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) untersucht und Zusammenhänge zwischen der Art des Transports und den strukturellen Gegebenheiten gezogen. Die Technik des Bombardement induzierten Ionentransports (BIIT) ermöglicht die Detektion des Ionenstroms auf der Rückseitenelektrode nach dem Transport durch das Probenmaterial als Funktion der Zeit und der kinetischen Energie der Ionen. Das ToF-SIMS gibt Aufschluss über die Verteilung des eingestrahlten Ions innerhalb des Probenmaterials und dessen Einfluss auf die im Material befindlichen Ionen und Atome. Eine stattliche Anzahl an Systemen lassen sich mit BIIT und ToF-SIMS untersuchen. Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit sind zwei verschiedene Polymerklassen. Das Polyparaxylole ohne intrinsische Ladungsträger einerseits und die Polyelektrolytmembranen (PAH/PSS)<sub>n</sub> bestehend aus alternierenden Schichten von Poly(allylaminhydrochlorid) und Poly(styrol-4-natriumsulfonat), mit eingeschlossenen Ladungsträgern als Gegenionen andererseits. Das Polyparaxylole wird bereits in weiten Bereichen als schützende Beschichtung [7] angewendet. Für die Verwendung in industriellen (Automobilindustrie [8]) und medizinischen Produkten (Ummantelung von Implantaten [9]) besitzt die Intaktheit der Schicht oberste Priorität. Die Gewährleistung der Intaktheit des PPX-Films kann über BIIT-Experimente [10] bestätigt werden, wie auch in dieser

Arbeit gezeigt wird. Anknüpfend an die Erkenntnisse einer früheren Arbeit <sup>[11]</sup> an deponierten PPX-Filmen mit Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich und freistehenden PPX-Membranen, werden in dieser Arbeit dünne Membranen im Bereich von etwa 400 nm hinsichtlich ihrer strukturellen Gegebenheiten und die Struktur beeinflussende Faktoren untersucht. Ausgangslage dieser Arbeit ist das Vorhandensein quadratischer Zusammenhänge zwischen dem detektierten Ionenstrom über das BIIT-Experiment und der eingestellten kinetischen Energie für die verwendeten Alkaliionen. Zudem liefern Ergebnisse aus den gepulsten BIIT-Experimenten an freistehenden PPX-Membranen die Erkenntnis, dass sich die Anteile von ballistischem und diffusiven Ionentransport mit steigender kinetischer Energie der eintreffenden Alkaliionen in den Polymerfilm zugunsten des ballistischen Transports verschieben. Insbesondere stehen, die in der Literatur <sup>[12]</sup> beschriebenen Porositäten im Zentrum der Untersuchungen und deren Auswirkungen auf Strom-Zeit- und Stromspannungs-Kennlinien sowie der Konzentrationsverteilung der Ionen innerhalb der Probe. Des Weiteren wird die Beeinflussung der Transportcharakteristik durch die Art des verwendeten Substrats (Gold, Nickel, Platin, Kupfer, Edelstahl) und durch die Wahl des einzustrahlenden Alkaliions (Kalium, Rubidium, Cäsium) untersucht. Neben den deponierten dünnen PPX-Filmen sind deponierte  $(\text{PAH/PSS})_n$ -Polymerelektrolytmembranen in dieser Arbeit Gegenstand der Untersuchungen. Nach ersten Messungen an einzelnen  $(\text{PAH/PSS})_n$ -Filmen mit und ohne Goldnanopartikeln innerhalb der Doppelschichten, ist eine dicken- und temperaturabhängige Leitfähigkeitsstudie Gegenstand dieser Arbeit. Polymer-elektrolytmembranen des Typs  $(\text{PAH/PSS})_n$  stellen durch ihre Möglichkeit der Synthese als Film oder als Sphäre und den semipermeablen Charakter der  $(\text{PAH/PSS})_n$ -Multilagen ein potentes Trägermaterial für medizinische Anwendungen dar <sup>[13],[14],[15]</sup>. So können Wirkstoffe durch Einkapselung in eine  $(\text{PAH/PSS})_n$ -Hohlsphäre gezielt zum Wirkort gebracht und dort durch pH-Wert Änderungen freigesetzt werden. Alternativ lassen sich auch Fluorophore einbinden, die durch Laserlicht freigesetzt werden können und mithilfe der Fluoreszenz-lebensdauerspektroskopie zur Detektion kleiner Moleküle verwendet werden können <sup>[16] [17]</sup>. Über die Leitfähigkeiten der  $(\text{PAH/PSS})_n$ -Filme in Abhängigkeit von ihrer Dicke ist abseits des wässrigen Milieus allerdings wenig bekannt <sup>[18],[19],[20]</sup>. Das BIIT Experiment soll daher als Alternative zu kommerziell erhältlichen Verfahren wie der Impedanzspektroskopie (IS) dienen. Insbesondere durch den Messaufbau des BIIT-Experiments mit lediglich einer Rückseitenelektrode bietet sich die Untersuchung sehr dünner deponierter Filme mittels BIIT an. Eine zweite Elektrode könnte zur Schädigung des Films und zu Kurzschlüssen führen. In früheren Arbeiten der AG Weitzel an Gläsern konnte zudem gezeigt werden, dass BIIT und IS identische Ergebnisse liefern <sup>[21,22]</sup>.



## 2. Theorie

In den folgenden Unterkapiteln sollen die theoretischen Grundlagen beschrieben werden, die in dieser Arbeit zum Tragen kommen. Zu Beginn werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie die Herstellungsprozesse der in dieser Arbeit verwendeten Polymeren (siehe 2.1) erläutert. Des Weiteren wird das Prinzip der Ionenstrahlgenerierung unter Abschnitt 2.2 beschrieben. Zum Verständnis der ablaufenden Transportprozesse innerhalb der Polymere dienen Abschnitt 2.3 und 2.4. Die elektrochemische Beschreibung des BIIT wird unter Abschnitt 2.6 erläutert. Die Ausbildung der Festkörperelektrolytzwischenphase und deren Bedeutung für diese Arbeit werden unter Abschnitt 2.7 erörtert. Die theoretischen Grundlagen des Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie sowie des Rasterelektronenmikroskops sind unter Abschnitt 2.8 und 2.9 nachzulesen.

### 2.1 Polymere

In diesem Abschnitt sollen die physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie die Herstellungsmethodik der Polymersysteme Polyparaxylol und der Polymerelektrolytmultilagen (PAH/PSS)<sub>n</sub> erläutert werden.

#### 2.1.1 Polyparaxylol

Polyparaxylol (PPX), Handelsname Parylen N, ist ein optisch transparentes, thermoplastisches Polymer mit elektronisch isolierender Eigenschaft und großer chemischer und thermischer Beständigkeit [23]. Das Polymer findet deshalb breite Anwendung in der Automobilindustrie, in der Medizin als biokompatible Ummantelung von Implantaten [9],[24],[25],[26], als Substrat für gastrische Batterien [27], in der Halbleiterindustrie [28] sowie als Elektrete [29]. Die Herstellung der Polymerfilme erfolgt über den sogenannten Gorham-Prozess [30], einem chemischen Gasphasenabscheidungsprozess (CVD-Prozess, engl. *chemical vapour deposition*), der in Abbildung 1 dargestellt ist.

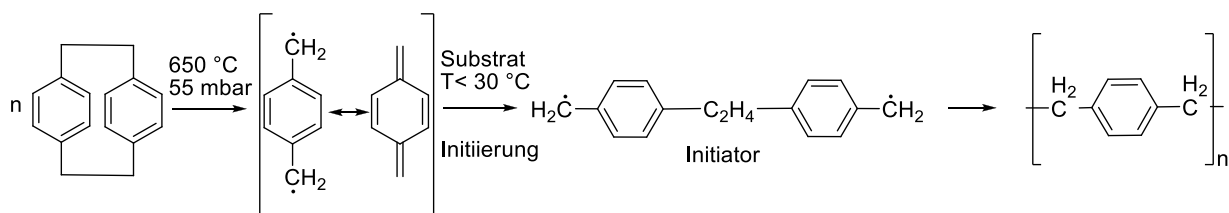


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Gorham-Prozesses zur Herstellung von PPX.

Die Synthese setzt sich aus drei Schritten zusammen. Zuerst wird das eingesetzte weiße, kristalline Edukt [2.2]Paracyclophan bei  $650^{\circ}\text{C}$  unter vermindertem Druck durch Pyrolyse in zwei Diradikale para-Chinodimethan gespalten. Das entstandene Diradikal wird sodann in der Gasphase in die eigentliche Reaktionskammer überführt. Dort findet die Bildung des PPX durch Kondensation auf dem Substrat bei Raumtemperatur statt. Bei dem Prozess handelt es sich um eine spontane Polymerisation, bei der jeweils ein Monomer an der Oberfläche zuerst physisorbiert wird und dann durch Diffusion an der Substratoberfläche eine chemische Bindung durch Reaktion mit einem Radikalende eines bereits vorhandenen Dimerdiradikals ausbildet. Das Kettenwachstum wird durch die Reaktion weiterer freier Radikale mit den an der Substratoberfläche gebundenen Diradikalen fortgesetzt. Hierbei wird wiederum eine neue Chemisorptionsstelle generiert, sodass eine oberflächenkonforme Beschichtung entsteht <sup>[31]</sup>. Das Wachstum der Radikalkette wird entweder durch Kombination zweier Diradikalketten beendet, oder durch Einbettung eines radikalischen Kettenendes in den Film <sup>[32]</sup>. Die Wachstumsrate des Polymerfilms hängt von Faktoren wie dem Monomerpartialdruck, der Sublimationsrate bzw. der Sublimationstemperatur und der Temperatur des Substrats ab. So nimmt die Wachstumsrate im Quadrat mit dem Anstieg des Monomerpartialdrucks zu <sup>[33]</sup>. Die Erhöhung der Substrattemperatur bewirkt hingegen eine Abnahme der Wachstumsrate des Films, da die Diradikale kürzer an der Oberfläche verweilen, um zum Polymer zu reagieren <sup>[33]</sup>. Wird hingegen die Sublimationstemperatur erhöht, so ergibt sich eine Abnahme der Dicke des Films. Grund hierfür ist die erhöhte kinetische Energie der Moleküle, die somit bevorzugt in die Kühlfalle abtransportiert werden anstatt mit dem Substrat in der Reaktionskammer zu reagieren <sup>[34]</sup>. Eine Veränderung der Sublimationstemperatur hat nicht nur Einfluss auf die Abscheidungsrate, und somit auf die Dicke des PPX-Films, sondern auch auf die Struktur des entstehenden Produkts. So bewirkt eine Erhöhung der Sublimationsrate eine starke Abnahme der Kristallinität des Polymerfilms <sup>[35]</sup>.

Polyparaxylyl weist je nach Herstellungsbedingungen unterschiedliche Modifikationen mit unterschiedlichem Kristallinitätsgrad auf. Bei der Deposition des Diradikals auf einem Substrat

im Temperaturbereich von 326 K bis 373 K entsteht ein semikristalliner PPX-Film mit lamellaren Kristalliten in  $\alpha$ -Modifikation. In dieser Modifikation weisen die Benzolringe eine senkrechte Orientierung zur Oberfläche auf, wobei der Benzolringabstand 5.92 Å bzw. 10.64 Å in der monoklinen Einheitszelle beträgt [36],[37],[38],[39]. Die semikristalline  $\alpha$ -Modifikation ist das Resultat eines sukzessiven Polymerisations- und Kristallisationsprozesses [40]. Im genannten Temperaturbereich nimmt der Grad der Kristallinität wiederum mit sinkender Temperatur ab [41]. Die Umwandlung der  $\alpha$ -Modifikation in die hexagonale  $\beta_1$ -Modifikation ist ein irreversibler Prozess, der durch Erhitzen bei 573 K auftritt [42]. Bei Erhöhung der Proben temperatur auf 613 K erfolgt sodann ein Übergang in die  $\beta_2$ -Modifikation, gefolgt von weiteren nicht näher benannten Modifikationen, bevor das Polymer bei 763 K schmilzt. Die Glas temperatur des Polyparaxylols wird in der Literatur in einem weiten Bereich von 356 K bis 423 K, im Extremfall sogar mit 453 K angegeben [37],[43],[44]. Bei Überschreitung des genannten Temperaturbereichs konnte jedoch keine Veränderung für die Strom-Spannung-Kurven der BIIT Experimente ausgemacht werden, wie bereits in einer früheren Arbeit der AG Weitzel gezeigt werden konnte [10]. Das heißt die beginnende Bewegung der Polymerketten mit der Überschreitung der Glas temperatur hat keinen merklichen Einfluss auf den Ionentransport durch das Polymer. Wesentlicher sind die mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Polyparaxylols. Der elektronische Isolator weist in der  $\alpha$ -Modifikation eine Durchschlagsspannung von  $2.75 \cdot 10^8 \text{ V m}^{-1}$  [30],[45] und eine niedrige relative Permittivität  $\epsilon_r$  mit einem Wert von 2.6 auf [46].

Die Intaktheit des Polyparaxylols hat als protektive Beschichtung in industriellen und medizinischen Anwendungen oberste Priorität. Dabei hängt die Dicke der Schicht nicht nur von bereits genannten Faktoren ab, sondern auch von der Art des verwendeten Substrats. Das Polymerwachstum tritt in Form einer Inselbildung (*island mechanism*) auf, wobei dieses je nach Substrat in homogener oder heterogener Weise geschehen kann. Im Falle von Silicium ist es homogen, findet es jedoch auf der glatten Oberfläche von Mica (Glimmer) statt, so erfolgt das Aufwachsen in heterogener Weise [47]. Nach dem Entstehen einer Monolage wechselt das Wachstum vom Inselmechanismus zum Schichtwachstum (*layer-by-layer mechanism*). Ist das Substrat ein Metall, kann je nach Art des Metalls das PPX-Wachstum stark erschwert werden. Übergangsmetalle wie Eisen, Kupfer, Platin, Nickel und Gold verzögern das Wachstum des Polymers im Vergleich zu Nichtübergangsmetallen wie Aluminium [48]. Als Grund wird die Deaktivierung des para-Dichinomethandiradikals durch Reaktion mit der Metalloberfläche angesehen. Erst auf den deaktivierten Molekülen ist ein Aufwachsen eines PPX-Films nach zeitlicher Verzögerung und unter Eduktverlust möglich. In Tabelle 1 ist dargestellt, welche Schichtdicke auf benachbarten nicht inhibierenden Substraten aufwächst, bevor das Schichtwachstum auf dem jeweiligen inhibierenden Metall beginnt.

Tabelle 1: Wachstum von PPX bis Inhibitionswirkung erloschen [48].

Metall	Wachstum PPX auf nicht inhibierendem Material/nm
Fe	600
Ni	81
Pt	575
Cu	335
Ag	360
Au	70
Cr	0
Al	0

Die Intaktheit eines PPX-Films ist zudem von der Porosität und der Größe der Poren abhängig [44]. Dabei haben die Sublimationsrate und die Substrattemperatur wiederum einen enormen Einfluss auf die mittlere Porengröße und die effektive Porosität. So bewirkt eine Erhöhung der Sublimationsrate oder eine Abnahme der Substrattemperatur die Zunahme der mittleren Porengröße und zeitlich eine Abnahme der effektiven Porosität. Für Parylen N beträgt somit die mittlere Porengröße 139 nm bei einer Sublimationsrate von  $0.64 \text{ gmin}^{-1}$  und 468 nm bei einer größeren Sublimationsrate von  $0.076 \text{ gmin}^{-1}$  bei einer Substrattemperatur von 283 K. Durchgehende Porositäten sind für Filmdicken ab 700 nm nicht mehr zu verzeichnen, wogegen für Filme unterhalb von 500 nm eine hohe Ionenpermeabilität verzeichnet wird. [12]. Statt der Porositäten [12] oder (Nano)kanäle [49],[50] wird in dieser Arbeit der Begriff der NIPs (engl. *non-intermittent pathways*) geprägt. Bei den NIPs handelt es sich um durchgehende Korngrenzen (*grain boundaries*), die einen alternativen Transportweg zur Elektrodifusion durch das homogene *bulk* des PPX-Films darstellen [51]. Das Ausmaß der NIPs ist dabei stark von der Rauigkeit des Substrats sowie der chemischen Beschaffenheit des Substrats abhängig [12],[48]. Generell gilt, dass eine Zunahme der Dicke die Abnahme durchgehender Porosität bewirkt [52]. Zur Prüfung der Geschlossenheit eines Polymerfilms lassen sich Widerstandsmessungen durchführen. Für das chloresubstituierte Polyparaxylol, Parylen C, ergibt sich eine geschlossene Polymerschicht auf einem goldbeschichteten Quarzträger ab 35 nm [53]. Wie bereits erwähnt ist die die Aufwachsrate allerdings stark vom verwendeten Substrat abhängig [48].

### 2.1.2 Poly(allylaminhydrochlorid)/Poly(styrol-4-natriumsulfonat)- (PAH/PSS)<sub>n</sub>

Polymerelektrolytmultilagen (PEM), wie das System bestehend aus Poly(allylaminhydrochlorid) und Poly(styrol-4-natriumsulfonat) (engl. *poly(sodium 4-styrenesulfonate)*, (PAH/PSS), haben vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten im Bereich medizinischer und industrieller Anwendungen. So ist es möglich Wirkstoffe, wie beispielsweise Ibuprofen <sup>[13]</sup>, die in einer mit (PAH/PSS)<sub>n</sub> beschichteten mesoporösen Silicahohlkugel eingekapselt sind, durch pH-Wertänderung bzw. der Änderung der ionischen Stärke gezielt am Wirkort freizusetzen. Dabei diffundiert der Wirkstoff sowohl durch die Silicahülle, als auch durch die (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Schichten <sup>[54]</sup>. Sind die semipermeablen (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Wände zudem mit Goldnanopartikeln versehen, so können die Moleküle durch elektromagnetische Strahlung in der Zelle freigesetzt werden <sup>[14]</sup>. Durch den semipermeablen Charakter der PEM können (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Schichten als Sensoren eingesetzt werden, wenn sie Fluorophore enthalten. Über Fluoreszenzlebensdauer-mikroskopie (engl. *fluorescence response measurements*) kann so die Konzentrationsbestimmung kleiner Moleküle, der Alkaliionen Natrium und Kalium und von Chloridionen erfolgen. Zudem ist es möglich über diese Methode eine pH-Wertbestimmung durchzuführen <sup>[15],[16],[17]</sup>. Die Popularität des Einsatzes der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filme ergibt sich auch durch die Präparationsmethode des *layer-by-layer*- Verfahrens (lbl) <sup>[55]</sup>. Dieses Verfahren verdrängte die bis dato verwendete Langmuir-Blodgett Technik durch ihre vielseitige Anwendbarkeit bei einer großen Anzahl an Substanzklassen <sup>[56]</sup>.

Das lbl-Verfahren ermöglicht die Herstellung von Schichten definierter Dicke durch abwechselndes Eintauchen des anionisch funktionalisierten Substrats in eine Polykationenlösung und anschließendes Eintauchen in die Lösung der korrespondierenden Polyanionlösung <sup>[55]</sup>. Nach dem Eintauchen in die jeweilige Polykation- oder Polyanionlösung schließt sich jeweils ein Reinigungsschritt an, um überschüssiges, nicht anhaftendes Polyion zu beseitigen. Das lbl Verfahren ist schematisch in Abbildung 2 für eine Doppellage dargestellt.

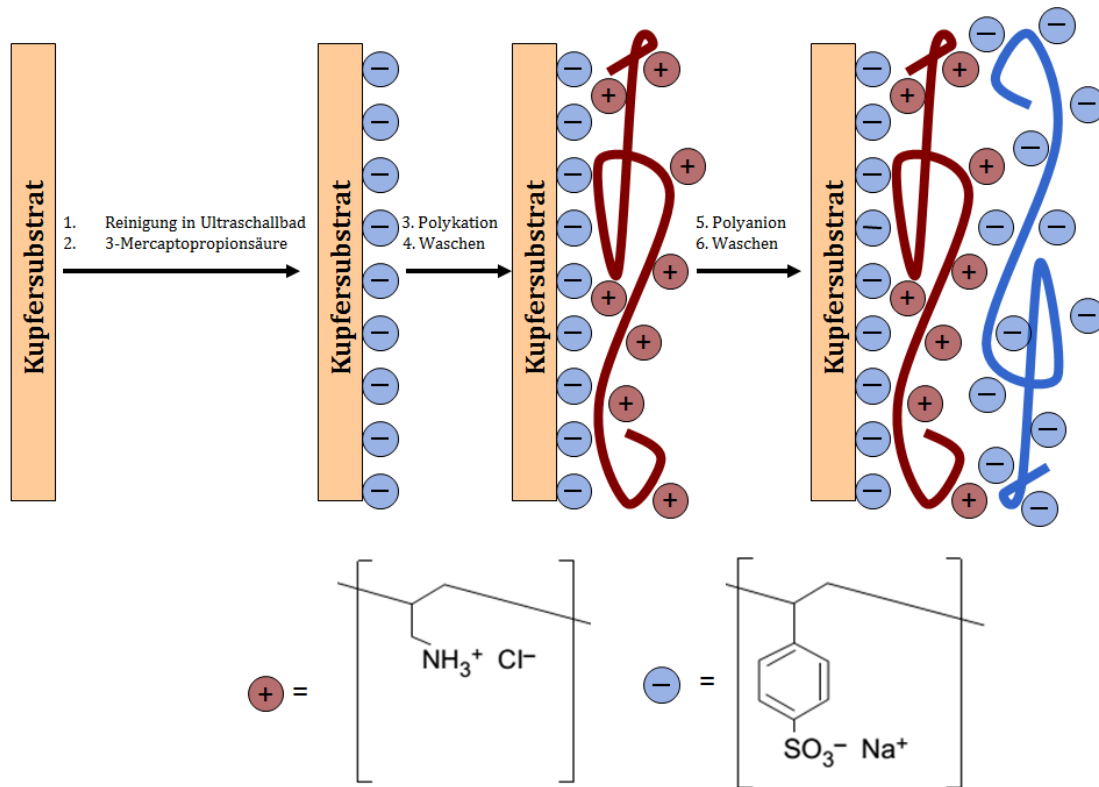


Abbildung 2: Schematische Darstellung der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filmbildung nach [55],[56],[57].

Die Dicke des resultierenden Films ist neben der Anzahl der Eintauchvorgänge von einer Vielzahl von Parametern abhängig. Einen großen Einfluss auf die Dicke der resultierenden Schicht haben dabei der Salzgehalt [58] der verwendeten Polyionenlösungen, die Temperatur [59], der pH-Wert [60], die Ionenstärke sowie der Wassergehalt [61] im resultierenden Film. Aber auch die Beschaffenheit des Substrats hat einen großen Einfluss auf die ersten Schichten [62]. Danach ergibt sich ein lineares Wachstum der Filmdicke mit der Anzahl der deponierten Doppellagen [63]. Die Dicke einer Doppellage liegt im Bereich einiger Nanometer (in dieser Arbeit mit 4 nm angegeben) [64],[65]. Der exakte Wert hängt dabei von der Summe der charakteristischen Größe des Polykations und des Polyanions ab. Durch Änderung der Ladungsdichte bzw. des pH-Werts und der Salzkonzentration kann diese Größe und die Konformation des Polyelektrolyts verändert werden. Die Beschreibung der Abhängigkeit der Filmdicke  $d$  vom Salzgehalt  $c$  ist durch Gleichung 1 gegeben:

$$d \sim d_0 \left( \frac{c}{c_0} \right)^\alpha \quad \text{Gleichung (1)}$$

Wobei  $d_0$  die charakteristische Filmdicke und  $c_0 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  ist. Der Exponent  $\alpha$  ist den experimentellen Gegebenheiten angepasst und beträgt 0.1 für (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filme bei einem pH-Wert von 7.4 in Anwesenheit von NaCl [62].

Generell bewirkt eine Erhöhung des Salzgehalts eine Erhöhung der Abscheidungsrate, was zu dickeren Schichten führt. Die deponierte Menge  $\delta Q$  pro Lage mit den Fitparametern  $a$  und  $b$  und dem Exponenten  $\alpha$  im Bereich zwischen 0.05 und 0.15 ist durch Gleichung (2) gegeben [19]

$$\delta Q = a \cdot C^\alpha + b. \quad \text{Gleichung (2)}$$

Ladam [19] stellt neben Gleichung (2) zur Beschreibung der deponierten Menge an Polyelektrolyt auch ein schematisches dreistufiges Modell zur Beschreibung der deponierten Multilage auf dem Substrat dar. Die drei Zonen bestehen aus einer Precursorzone (I), der Kernzone oder auch *bulk*-Zone (II) und einer äußeren Zone (III) wie in Abbildung 3 dargestellt ist [19].

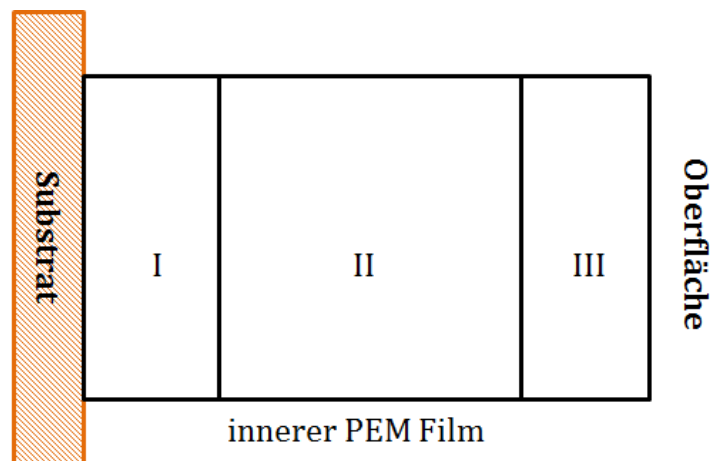


Abbildung 3: Schematische Darstellung des PEM 3-Zonen-Modell nach Ladam [19].

Die substratnahe Zone (I) besteht aus 3 Doppellagen und ist geringfügig dünner als die Schichten in der darauffolgenden *bulk*-Zone (II), da sich das Gleichgewichtswachstum erst einstellen muss [66]. Diese innere Zone weist einen zwitterionischen Charakter völliger Ladungskompensation und konstantes lineares Schichtwachstum auf [67]. Das heißt eine Erhöhung der Gesamtfilmdicke bewirkt ein Anwachsen in Zone (II), die anderen beiden Zonen bleiben in ihren Dicken konstant [57]. Der zwitterionische Charakter der mittleren Schicht bewirkt ein Aufquellen der Schicht bei Erhöhung des Salzgehalts und eine Verkleinerung der Schichtdicke im Kontakt mit reinem Wasser. Grund für die Erhöhung der Dicke bei steigendem Salzgehalt ist das Brechen der ionischen Bindungen, der Film wird folglich dicker [57].

Bei der äußeren Zone (III) liegt keine Ladungskompensation mehr vor und sie weist klassisches polyionisches Verhalten auf. In diesem Bereich bewirkt eine Erhöhung des Wassergehalts ein

reversibles Aufquellen der äußeren Schicht um 30 % bis 40 % <sup>[68]</sup>. Bedingt wird dies durch eine Abnahme der Ionenstärke und einer daraus resultierenden Zunahme der Abstoßung innerhalb einer Polymerkette und zwischen benachbarten Polymerketten <sup>[69]</sup>. Ob die Ladungskompensation der inneren Schicht intrinsisch durch die starke Säure PSS und den schwachen Polyelektrolyt PAH erfolgen kann ist pH-abhängig. Die starke Säure PSS liegt unabhängig vom pH-Wert vollständig dissoziiert vor, der Dissoziationsgrad des schwachen Polyelektrolyts PAH ist hingegen pH-Wert abhängig. Liegen beide Polyelektrolyte vollständig dissoziiert vor, kann nur eine extrinsische Ladungskompensation durch Chloridgegenionen erfolgen. Grund hierfür ist eine Überkompensation der PAH-Ladung gegenüber der Ladung der PSS <sup>[60]</sup>. Wird das Chloridgegenion durch Bromid als Gegenion ausgetauscht, so entstehen ebenfalls dickere PEM-Filme durch die größere Polarisierbarkeit des Bromidions gegenüber dem Chloridion. Dies bewirkt eine stärkere Wechselwirkung mit der Polymerkette PAH und einer schwächeren Abstoßung zwischen den Polymerketten. Dadurch nimmt PAH bevorzugt eine knäuelartige Struktur ein, was in einer Zunahme der Filmdicke resultiert<sup>[69]</sup>. Die Dicke der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filme kann auch stark durch die Temperatur während der Präparation beeinflusst werden. Wird die Temperatur der abzuschcheidenden Lösung erhöht, so verzeichnet sich ein Anstieg der Filmdicke. Gründe hierfür sind die Zunahme der inneren Rauigkeit und die Abnahme der Vernetzung der Polymerelektrolytmultilagen <sup>[59]</sup>. Da in dieser Arbeit Transportprozesse von Alkaliionen durch (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filme untersucht werden ist anzumerken, dass die Permeabilität der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filme abhängig vom Substrat mit zunehmender Filmdicke abnimmt <sup>[70],[71]</sup>.

Neben der Einflüsse auf die Dickenabhängigkeit der PEM-Filme soll im Folgenden ein Einblick gegeben werden, inwiefern die Leitfähigkeit der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filme beeinflusst werden kann. Da die meisten Publikationen bisher an (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filmen im wässrigen Milieu erfolgten und die Synthese ebenfalls im wässrigen Milieu stattfand, hat der Grad der Hydratation einen enormen Einfluss auf die Leitfähigkeit respektive die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$ . Die spezifische Leitfähigkeit als Funktion der relativen Feuchtigkeit liegt im Bereich von  $10^{-12}$  bis  $10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ . Der Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit skaliert linear mit der Zunahme der relativen Feuchtigkeit, wie in Abbildung 4 dargestellt ist <sup>[61]</sup>.



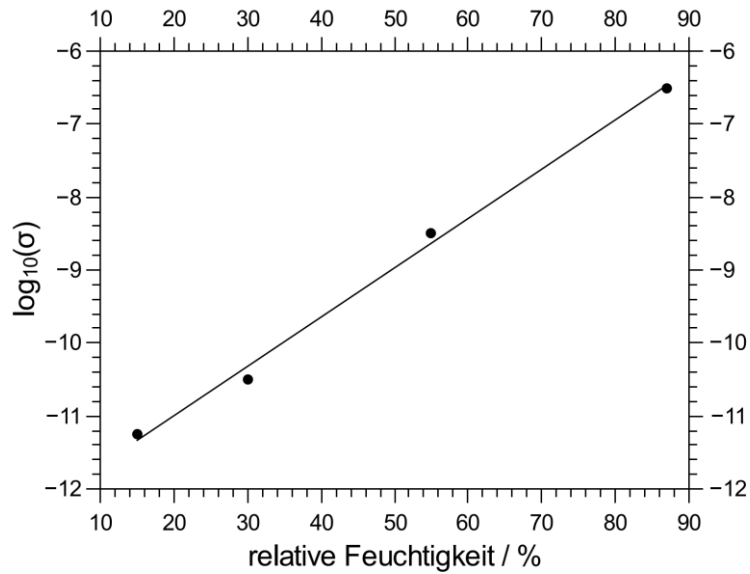


Abbildung 4: Linearer Zusammenhang von  $\log(\sigma)$  vs. der relativen Feuchtigkeit nach [61].

Die lineare Abhängigkeit von  $\log_{10}\sigma$  kann als Funktion der relativen Feuchtigkeit  $x$  in Gleichung (3) beschrieben werden.

$$\log_{10}\sigma = ax+b \quad \text{Gleichung (3)}$$

Mit den Variablen  $a$  und  $b$  [61]. Die Leitfähigkeit in PEM-Filmen kann durch drei Arten von Ladungsträgern beeinflusst werden. Dies sind einerseits die eingeschlossenen Gegenionen der Polyanionen und Polykationen, andererseits Protonen bzw. Hydroniumionen, die dem Grotthus Mechanismus folgen. Die Leitfähigkeit einer geladenen Spezies kann somit als Produkt der Ionenmobilität  $\mu$ , der Ladung  $z$  und der Anzahl  $N$  an mobilen Ladungsträgern beschrieben werden (s. Gleichung (4)) [72].

$$\sigma = \mu Nz \quad \text{Gleichung (4)}$$

Die Alkaligegenionen sind dabei in der Reihenfolge  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$  [73] stärker an die Sulfonatgruppe des PSS gebunden, ergo weniger mobil. Dafür ist die Größe der Ladungsträgerdichte genau umgekehrt, sodass sich beide Faktoren nahezu kompensieren. Die Wahl des verwendeten Alkaligegenions hat somit keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der PEM. Generell sei vermerkt, dass die Protonenleitfähigkeit die ionische Leitfähigkeit dominiert [72]. Zur

Elimination des Wassers und der Protonenleitfähigkeit ist eine Erhöhung der Temperatur der Präparationslösung über 333 K nötig. Der Wassergehalt sinkt dabei von 2-3 Molekülen pro (PAH/PSS)-Paar auf 0.2 Moleküle ab [59]. Das Halogenidgegenion des Kations Polyallylamin spielt für die Größe der Leitfähigkeit keine Rolle, da dessen Mobilität wesentlich geringer als die Mobilität des entsprechenden Alkaligenions ist. Dies konnte in einer Studie am PEM verwandten Polyelektrolytkomplex PDADMAC/PSS (Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)/Poly(styrol-4-natriumsulfonat)) durch Variation des Chlorid- und Natriumgehalts bewiesen werden. Umso höher der Chloridgehalt im Verhältnis zum Natriumgehalt war, desto höher war die Aktivierungsenthalpie  $H_A$  für den Ionentransport durch den Polymerelektrolytkomplex und folglich die Leitfähigkeit niedriger [74]. Die Beweglichkeit der Polymerketten hat ebenfalls einen Einfluss auf den Ionentransport. Umso beweglicher die Polymerketten sind, desto höher ist die Leitfähigkeit. Die stark vernetzten (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Polymerketten sind unbeweglicher als beispielsweise phosphazenhaltige PEMs, die eine hohe Beweglichkeit des Polymergerüsts aufweisen und damit eine wesentlich höhere Leitfähigkeit besitzen [75]. Der Grad der Vernetzung der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Polymerketten hängt wiederum von dem Konzentrationsverhältnis von PAH zu PSS ab [76]. Umso weiter beide Komponenten vom stöchiometrischen Verhältnis 1:1 entfernt sind, desto schlechter ist die Verkettung der Polymerketten. Dadurch sind mehr Wege für den Ionentransport gegeben, die Leitfähigkeit steigt an [77].

## 2.2 Thermionische Emission

Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts konnte O. W. Richardson die Emission von Elektronen durch das Überwinden der elementspezifischen Austrittsarbeit  $\Psi_i$  über das Heizen eines Platindrahts beobachten. Wird die Temperatur am Emitter erhöht, so erfolgen ein Anstieg der Zahl der emittierten Elektronen und damit ein Anstieg des detektierten Stroms. In den folgenden Jahren konnte die Emission auf Alkalielemente und Kohlenstoff ausgeweitet werden. Neben der Emission von Elektronen ist also die Emission positiv geladener Ionen zu verzeichnen. Die Ionenstromdichte  $J_0$  der positiv geladenen Ionen kann damit durch folgende Gleichung beschrieben werden [78], [79]:

$$J_0 = A \cdot T^2 \exp\left(-\frac{\Psi_i}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung (5)}$$

A stellt dabei eine Materialkonstante dar, die für Elektronen und positiv geladene Ionen unterschiedlich ist,  $k_B$  ist die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur und  $\Psi_i$  die elementspezifische Austrittsarbeit. Die Ionenstromdichte wird dabei unabhängig von einem extern anliegenden elektrischen Feld betrachtet. Um die Abhängigkeit vom elektrischen Feld zu betrachten, ist Gleichung (5) zu modifizieren. Dabei ist zwischen zwei Fällen zu unterscheiden, den Ionenstromdichten bei niedrigen und hohen Feldern. Im Falle von niedrigen elektrischen Feldern liegt raumladungsbegrenztes Verhalten des emittierten Ionenstroms vor. Die emittierenden Ladungsträger generieren ein Feld, die Raumladungszone, die zur Abschirmung des Extraktionsfelds führt [80]. Die Beschreibung der Ionenstromdichte einer geladenen Spezies der Masse  $m$  erfolgt in Abhängigkeit von der angelegten Spannung  $U$  im Abstand  $x$  zur emittierenden Oberfläche gemäß des Gesetzes von Langmuir-Child [81],[82],[83], das Gleichung (6) zu entnehmen ist.

$$J = \kappa \cdot \frac{1}{\sqrt{m}} \frac{U^{\frac{3}{2}}}{x^2} \quad \text{Gleichung (6)}$$

Mit der Materialkonstante  $\kappa$ . Liegen hingegen hohe Felder vor dem emittierenden Material an, gilt die Schottky-Gleichung (7). Sie beschreibt die Absenkung der Austrittsarbeit durch die Einwirkung eines hohen elektrischen Feldes  $E$  [84],[85].

$$J = J_0 \cdot \exp\left(-\frac{e\sqrt{eE}}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung (7)}$$

Die Gleichungen (5)-(7) finden ihre Gültigkeit in den verwendeten Tektosilicaten, die im Rahmen dieser Arbeit als Emittiermaterial Verwendung finden. Die Temperaturabhängigkeit der Ionenemission ist durch die Richardson-Dushman-Gleichung beschrieben. Für kleine Felder bis  $1000 \text{ Vcm}^{-1}$  folgt die Emission dem Gesetz von Langmuir-Child und bei großen Feldern über  $2000 \text{ Vcm}^{-1}$  ist die Ionenstromdichte über den Schottky-Effekt zu beschreiben. Der Bereich zwischen  $1000 \text{ Vcm}^{-1}$  und  $2000 \text{ Vcm}^{-1}$  gilt als Übergangsbereich einer raumladungsbegrenzten Ionenemission zu einer Emission, die von der effektiven Austrittsarbeit abhängt [83].

Die verwendeten Alkalialumosilicate (Leucit, Pollucit, Rb-Leucit) eignen sich als Emittiermaterialien zur thermionischen Emission durch ihre strukturellen Voraussetzungen, die im Folgenden erläutert werden.

Die Emittiermaterialien gehören zur Klasse der Tektosilicate (Gerüstsilicate), bei denen die  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder durch Eckenverknüpfung ein dreidimensionales Gerüst bilden (siehe Abbildung 5) [86]. Durch den partiellen Ersatz von  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  ist eine Ladungskompensation notwendig. Dies erfolgt durch Alkaliionen, welche mobil sind und sich in den Hohlraumstrukturen der eckenverknüpften Tetraeder einlagern [87].

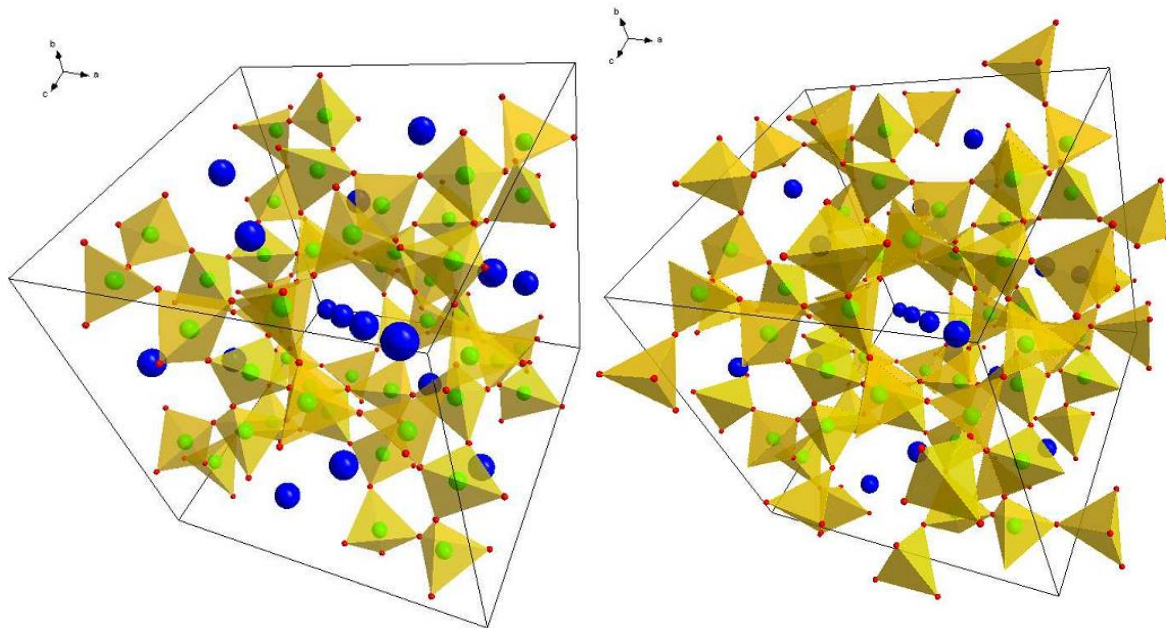


Abbildung 5: (links): Kubische Hochtemperaturmodifikation des Cs-Alumosilicats Pollucit, (rechts): Kubische Hochtemperaturmodifikation des K-Alumosilicats Leucit. In blau dargestellt die Alkaliionen, Si und Al in grün tetraedrisch von Sauerstoff (rot) umgeben [88].

Die Alkaliionen sind in dem dreidimensionalen Gerüst frei beweglich und können durch Überwindung der Austrittsarbeit an der Oberfläche emittiert werden. Zur Wahrung der Ladungsneutralität müssen demnach negative Ladungen ebenfalls die Gitterstruktur verlassen. Dies kann in Form von Elektronen erfolgen [86]. Für das verwendete Cs-Alumosilicat Pollucit und das K-Alumosilicat sind in Abbildung 5 jeweils die kubischen Hochtemperaturmodifikationen dargestellt. Der Übergang von der tetragonalen Phase ( $I4_3d$ ) in die kubische Phase ( $I4_1/a$ ) mit parallel angeordneten Kaliumionen entlang der Kanäle erfolgt bei 1073 K [89]. Bei Pollucit erfolgt der Übergang der tetragonalen Phase ( $I4_1/acd$ ) in die kubische Phase ( $Ia-3d$ ) bereits bei 248 K [90].

## 2.3 Transportprozesse

Zum Verständnis der verschiedenen Transportprozesse von Ionen durch Polymere sollen diese im Folgenden dargestellt werden. Dabei stellt die Elektrodifusion eine zentrale Rolle dar, zumal die Methodik des Bombardement induzierten Ionentransports (BIIT) darauf basiert. Die Bewegung der Ladungsträger erfolgt in den untersuchten Systemen durch thermisch aktiviertes *hopping* und lässt sich mathematisch durch die selbstkonsistente Lösung der Nernst-Planck-Poisson-Gleichungen beschreiben.

### 2.3.1 Diffusion

Die Diffusion beschreibt eine ungerichtete thermische Teilchenbewegung, die sogenannte Brownsche Molekularbewegung. Die Diffusion ist eine der vier Transportgrößen neben der Wärmeleitung, der elektrischen Leitung und der Viskosität. Makroskopisch kann sie durch die Fickschen Gesetze beschrieben werden. Das 1. Ficksche Gesetz beschreibt den Materiefluss (die Teilchenstromdichte)  $J$  als Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und dem Konzentrationsgradienten  $\frac{\partial c}{\partial x}$  gemäß Gleichung (8) [91]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Gleichung (8)}$$

Die Triebkraft der Diffusion ist hierbei der Konzentrationsgradient. Die Diffusion hängt von äußeren Faktoren wie beispielsweise der Temperatur, dem Druck oder dem elektrischen Potential ab. Alternativ lässt sich die Teilchenstromdichte als Änderung der Teilchenzahl  $n$  mit der Zeit durch eine Fläche  $A$  darstellen.

$$J = -D \frac{1}{A} \frac{\partial n}{\partial t} \quad \text{Gleichung (9)}$$

Das 2. Ficksche Gesetz erweitert die stationäre Diffusion des 1. Fickschen Gesetzes mit zeitlich konstantem Gradienten zu einer nichtstationären Diffusion. Die Konzentration ändert sich sowohl mit dem Ort  $x$  als auch mit der Zeit  $t$ .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Gleichung (10)}$$

Die Lösung der Differentialgleichung liefert ein zeit- und ortsabhängiges Konzentrationsprofil, welches durch Gleichung (11) beschrieben wird.

$$c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \text{Gleichung (11)}$$

Bisher wurde die Diffusion aus makroskopischer Sicht beschrieben. Um einen Ausdruck der Diffusion aus makroskopischer und mikroskopischer Sicht zu erhalten, wird die Theorie von Einstein und Smolouchowski verwendet, welche auf statistischen Beschreibungen basiert. Ausgangspunkt der Überlegungen ist dabei die vollständige Unordnung der Teilchenbewegung [92]. Einstein und Smolouchowski beschreiben die Diffusion als mittleres Verschiebungsquadrat  $\overline{x^2}$  pro Zeitintervall  $t$  [93], [94]:

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad \text{Gleichung (12)}$$

Das mittlere Verschiebungsquadrat wird gewählt, da sich die mittlere Verschiebung zu null mittelt, weil sich ein Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit sowohl in die positive als auch die negative Raumrichtung verschieben kann. Die Diffusion als makroskopische Größe ist somit mit der mikroskopischen Betrachtung der Teilchenbewegung über das mittlere Verschiebungsquadrat verknüpft.

Für die Beschreibung der Diffusion von Teilchen in Suspensionen formuliert Einstein eine gesonderte Gleichung (s. Gleichung 13), welche die Diffusion als Quotient aus einer antreibenden Kraft in Form der thermischen Energie  $k_B T$  und einer bremsenden Kraft, der Stokeschen-Reibung  $6\pi\eta r$  beschreibt [95].

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad \text{Gleichung (13)}$$

Mit  $\eta$  als dynamische Viskosität des Lösungsmittels und  $r$  als hydrodynamischen Radius des diffundierenden Teilchens.

Die Diffusion ist in Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen möglich. Allerdings in verschiedenen Größenordnungen von  $10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  in Gasen [96] über  $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  in Flüssigkeiten [97],[98] bis hin zu lediglich  $10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  -  $10^{-52} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  in Festkörpern [1],[99],[100],[101]. In Festkörpern kann die Diffusion innerhalb von NIPs stattfinden, wenn diese vorhanden und zugänglich sind. Andere Mechanismen beinhalten die Diffusion über Zwischengitterplätzen, also durch Sprünge des Ions oder Atoms vom einen in den anderen Zwischengitterplatz. Da es sich bei den Materialien meist nicht um Einkristalle handelt, ist auch der Leerstellenmechanismus oder die substitutionelle Diffusion möglich. Hier erfolgt die Diffusion durch Sprünge in vorhandene Leerstellen. Bei Polymeren mit beweglichen Ketten, ist auch eine Verschiebung der Polymerketten denkbar, sodass sich das Ion den Weg durch die Materie bahnen kann. Letzteres soll im Folgenden näher beschrieben werden.

### **Diffusion in semikristallinen Polymeren**

Dibenedetto [102] und Brandt [103] liefern für die Diffusion kleiner Moleküle durch Polymere eine eigene Theorie. Polymere wie PPX bestehen aus kristallinen und amorphen Bereichen. Selbst in den nichtkristallinen Polymerregionen besteht eine semikristalline Ordnung von parallel angeordneten Polymerketten über die Distanz einiger Nanometer. Eine Polymerkette ist dabei von vier weiteren in dichtester Packung umgeben. Ein sphärisches Molekül kann durch das Polymer auf zwei verschiedene Weisen diffundieren. Entweder entlang der Polymerketten durch einen spontan ausgebildeten Kanal [102] oder senkrecht zu dieser Achse, wenn die Polymerketten soweit auseinandergedrückt werden, dass das Molekül gerade hindurchtritt [103]. Letzteres bedarf einer wesentlich größeren Aktivierungsenergie  $E_A$  und bestimmt damit den Wert der Aktivierungsenergie für die Diffusion im Polymer. Die Fortbewegung des Ions entlang der Achsen erfolgt dabei in Sprüngen, wobei die geringste Länge die Aktivierungsenergie bestimmt. In Abhängigkeit von der Sprunglänge  $\bar{l}$ , kann so der Diffusionskoeffizient durch Gleichung (14) bestimmt werden.

$$D = \frac{1}{6} v \bar{l}^2 = \frac{1}{6} \Delta t^{-1} \bar{l}^2 \quad \text{Gleichung (14)}$$

$\nu$  gibt dabei die Sprungfrequenz an, das heißt wie häufig pro Zeitintervall  $\Delta t$  sich die Polymerketten auseinanderdrücken [104]. Das Auseinanderdrücken der Polymerketten ist mit einer Zunahme des freien Volumens  $V_f$  verbunden, also mit einer Zunahme der Hohlräume in dem Polymer. Durch Temperaturerhöhung kann ebenfalls eine Erhöhung des freien Volumens generiert werden [105]. Die Polymerketten nehmen durch thermische Bewegungen mehr Raum ein und erleichtern damit die Diffusion [106]. Die Diffusionskonstante  $D$  wird demnach temperaturabhängig wie folgt beschrieben:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{Gleichung (15)}$$

Mit  $D_0$  als materialtypische Konstante, der Aktivierungsenergie  $E_A$  und der allgemeinen Gaskonstante  $R$  [104]. Obwohl die Diffusion entlang der Poren energetisch bevorzugt ist, wird der Transport senkrecht zu den Polymerketten beobachtet, wenn Kristallite beispielsweise die Kanal- oder Porenstruktur unterbrechen. Die Kristallite im Polymer gelten für kleine Gasmoleküle ( $CCl_4$ ) als nicht durchdringbare kleine Bereiche durch ihre schlechte Löslichkeit im Kristallit [107]. Für die in der Arbeit verwendeten Alkaliionen muss der Transport entlang der Korngrenzen ebenfalls beachtet werden. Einen Ansatz dazu liefert folgendes Kapitel.

### **Diffusion entlang von Korngrenzen (*grain boundaries*)**

In keramischen Materialien wie ionenleitenden Zirkonoxiden [108], Perowskiten, Elektrokeramiken wie ZnO [109] oder in polykristallinem Silicium liegen polykristalline Körner (engl. *grains*) nebeneinander vor. Aber auch in PPX und seinen Derivaten sind *grains* Bestandteile des Filmwachstums [48],[37],[37],[110]. Bei den Polymeren haben vor allem das verwendete Substrat und die Dicke des resultierenden Films einen massiven Einfluss auf die *grains*. Umso dicker der resultierende Film ist, desto größer sind auch die entstehenden *grains* [110],[37]. Da in dieser Arbeit mit dünnen Schichten im Bereich von ca. 400 nm gearbeitet wird, kann von kleinen *grains* ausgegangen werden. Die Konformität der Körner ist durch das Substrat und die vorhandenen Nukleationsplätze gegeben (vgl. Abschnitt 2.1.1). Umso inhibierender das Substrat ist, desto weniger Nukleationsplätze stehen zur Verfügung. Das heißt umso größer und inhomogener sind die resultierenden *grains*. Für nicht inhibierende Substrate steht eine Vielzahl an Nukleationsplätzen zur Verfügung, die Verteilung der *grains* ist regelmäßig und resultiert bei deren Verschmelzung in einem Film mit homogener Oberfläche [48].

Getrennt sind die einzelnen *grains* durch die Korngrenzen (engl. *grain boundaries*). Durch impedanzspektroskopische Messungen [111] und den Einsatz von Mikrosonden [109] können Leitfähigkeiten bzw. Diffusionskonstanten von einzelnen Körnern und Korngrenzen ermittelt



werden. Über Tiefenprofilierung mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. *time-of-flight secondary ion mass spectrometry*, ToF-SIMS) können ebenfalls Rückschlüsse auf die Diffusionskonstanten gezogen werden [112]. Allerdings spielen hierbei die Korngröße  $d$  und die Breite der Korngrenze  $\delta$  eine entscheidende Rolle, ob nur ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  oder die einzelnen Diffusionskoeffizienten für die *grain boundaries*  $D_{gb}$  und den *bulk*  $D$  (Gesamtheit der Körner) erfasst werden kann. Gemäß der Klassifikation nach Harrison [99] kann zwischen drei Situationen unterschieden werden. Beim sogenannten Typ A unterscheiden sich die Diffusionskonstanten an der Korngrenze und im Korn kaum. Die Diffusion erfolgt gemäß der Fickschen Gesetze (Gleichungen (8-10)), es kann ein effektiver Diffusionskoeffizient ermittelt werden. Beim Typ B gilt, dass die zurückgelegte Diffusionsstrecke  $\sqrt{Dt}$  wesentlich größer als die Korngrenze  $\delta$ , aber wesentlich kleiner als die Korngröße  $d$  ist. In diesem Fall können beide Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Ist jedoch der Diffusionskoeffizient in den Korngrenzen wesentlich höher, als in den Körnern, so kann nur  $D_{gb}$  bestimmt werden. Das *bulk* wird als immobil angesehen [99].

### **Thermisch aktiviertes *Hopping***

Wie im Kapitel zur Diffusion beschrieben kann der Transport von Ionen entweder entlang der Polymerketten erfolgen, oder quer zu den parallel verlaufenden Polymerketten. In beiden Fällen wird davon ausgegangen, dass sich die Ionen in Form von Sprüngen (*hopping*) fortbewegen. Der Sprungprozess ist dabei thermisch aktiviert und erfolgt über Potentialbarrieren unterschiedlicher Höhe. Exemplarisch für die Beschreibung ionenleitender ungeordnete Festkörper sind das *random barrier* Modell oder das *random energy* Modell. Für beide Modelle gilt, dass die Ionen in einer zufällig angeordneten Potentiallandschaft, in deren Potentialmulden beliebig verteilt sind. Da nicht alle Potentialminima besetzt sind, kann der Ionentransport durch thermische Aktivierung durch Überwindung der Potentialbarriere mit einem Sprung nach vorne oder hinten erfolgen. Der Unterschied in beiden Modellen liegt in der Höhe der Potentialminima und der Energiebarrieren. Das *random barrier* Modell, auch symmetrisches *hopping* Modell genannt, nimmt identische Energieminima an, sowie gleiche Energiebarrieren für Sprünge vorwärts und rückwärts. Dies ist beim *random energy* Modell nicht gegeben, Potentialminima sowie Höhe der Barrieren variieren (s. Abbildung 6) [113].

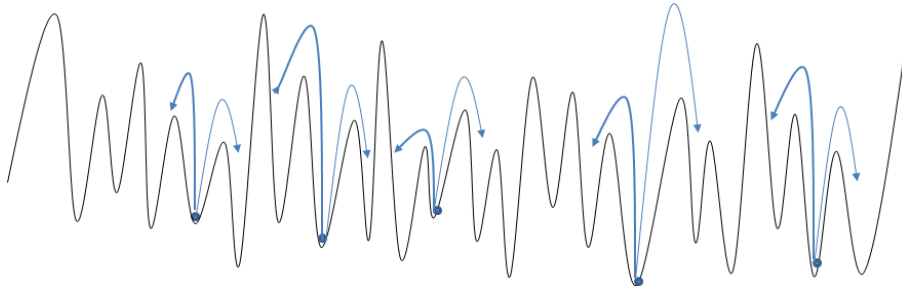


Abbildung 6: Schematische Darstellung thermisch aktivierter Sprünge nach [113].

Auf einer kurzen Zeitskala ist dabei nur der Sprung von einem Minimum in eines der benachbarten Minima zu verzeichnen, über eine längere Zeitskala ergibt sich daraus eine makroskopische Ionenleitung. Für die Leitfähigkeit  $\sigma$  ergibt sich nach dem *random barrier* bzw. *random energy* Modell folgender Zusammenhang [101]:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung (16)}$$

Mit  $E_A$  als Aktivierungsenergie für den Ionentransport, der Temperatur  $T$ , der Boltzmannkonstante  $k_B$  und  $\sigma_0$  als präexponentieller Faktor. Der präexponentielle Faktor  $\sigma_0$  wird durch Gleichung (17) beschrieben und beinhaltet die Teilchenzahldichte  $n$  beweglicher Ionen mit der Ladung  $z$ , der mittleren Sprungdistanz  $x_0$  und der Versuchsfrequenz  $\Gamma_0$ . Die Versuchsfrequenz beschreibt wie oft ein Ion versucht seinen Platz zu verlassen [114].

$$\sigma_0 = \frac{n z^2 x_0^2}{6 k_B} \cdot \Gamma_0 \quad \text{Gleichung (17)}$$

### 2.3.2 Elektrodifusion

Existiert neben einem Konzentrationsgradienten (Diffusion) eine Potentialdifferenz durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes, so erfolgt neben der Bewegung der Ionen entlang eines Konzentrationsgradienten zusätzlich eine Bewegung der Ladungsträger entlang eines Potentialgradienten (Migration). Die Kombination beider Transportprozesse lässt sich unter dem Begriff Elektrodifusion zusammenfassen.

## Bombardement induzierter Ionentransport

Der Bombardement induzierte Ionentransport (BIIT) ist ein in der AG Weitzel entwickeltes Verfahren zur Ermittlung von Leitfähigkeiten, Diffusionskonstanten, Aktivierungsenergien und der Art des Ionentransports aus gemessenen Strom-Zeit- und Strom-Spannungs-Kurven. Durch Simulationen lassen sich das Potential an jeder Position in der Probe, das elektrische Feld sowie Ladungs- bzw. Konzentrationsprofile innerhalb der Probe ermitteln. Insbesondere sehr dünne Proben sind für diese Methode geeignet, da nur eine Elektrode zur Kontaktierung notwendig ist und somit fragile Substanzen weder Beschädigung noch Kurzschlüsse durch eine weitere Elektrode erfahren. Als geeignete Materialien haben sich bisher ionenleitende Gläser mit intrinsischen Ladungsträgern, Polymerfilme ohne intrinsische Ladungsträger wie Polyparaxylol (PPX), Polymerfilme mit intrinsisch vorhandenen Ladungsträgern wie die Polymerelektrolytmultilagen (PAH/PSS)<sub>n</sub> bestehend aus Schichten von Poly(allylaminhydrochlorid) und Poly(styrol-4-natriumsulfonat), sowie die Festkörperleiter Kupfertantaldisulfid und Praseodymmanganoxid bewährt <sup>[115]</sup>.

Das Prinzip des Bombardement induzierten Ionentransports liegt auf dem Bombardement von Festkörpern mit niederenergetischen Ionenstrahlen, die durch thermionische Emission (s. Abschnitt 2.2) erzeugt werden. Der homogene Ionenstrahl wird nach Austritt aus dem Emitter durch eine elektrostatische Linse, die Repellerlinse  $U_{rep}$ , auf eine definierte kinetische Energie  $E_{kin}$  gemäß der Ionenladung  $Z$  beschleunigt. Es gilt folgender formeltechnischer Zusammenhang für die kinetische Energie der Ionen:

$$E_{kin} = Z \cdot e \cdot U_{rep} \quad \text{Gleichung (18)}$$

Durch sukzessives Erhöhen der Beschleunigungsspannung (Repellerspannung) werden die Ionen durch einen *soft landing* Prozess sanft auf der Oberfläche deponiert und somit die unerwünschte Implantation vermieden. Durch weitere elektrostatische Linsen bzw. Halblinsen (s. Abschnitt 3.2) wird der Ionenstrahl fokussiert und auf die Probe geleitet. Die Ionen werden auf der Probe angelagert wodurch ein Oberflächenpotential generiert wird. Das Oberflächenpotential  $\phi_{OF}$  kann dabei maximal den Wert der eingestellten Repellerspannung  $U_{rep}$  annehmen, da alle weiteren Ionen abgelenkt werden würden. Durch die geerdete Rückseitenelektrode, auf dem das Probenmaterial aufgebracht ist, bildet sich ein Potential- und Konzentrationsgradient aus. Die Ionen werden durch das Material transportiert und an der Rückseitenelektrode unter Erfassung eines Detektionsstroms  $I_{det}$  neutralisiert. Ein quasistationärer (*steady state*) Strom stellt sich erst ein, wenn genauso viele neue Ionen an der

Oberfläche deponiert werden, wie an der Rückseitenelektrode neutralisiert werden (s. Abbildung 7).

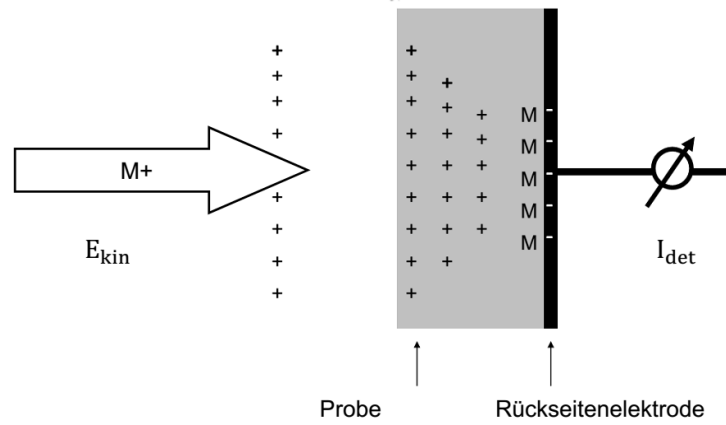


Abbildung 7: Transport von Alkaliionen  $M^+$  durch Probe und Neutralisation an Rückseitenelektrode.

Im Folgenden soll der Ionentransport durch zwei unterschiedliche Materialsysteme beschrieben werden; einerseits durch deponierte Polymerfilme ohne NIPs und ohne intrinsische Ladungsträger und andererseits durch ionenleitende Gläser [116]. Die theoretisch ermittelten Verläufe für einen deponierten Polymerfilm ohne NIPs und ionenleitende Gläser sind in Abbildung 8 dargestellt. Die ionenleitenden Gläser verhalten sich durch die intrinsisch vorhandenen Ladungsträger wie ohmsche Leiter und resultieren in einem linearen Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie (s. Abbildung 8, rechts) [21,22]. Bei deponierten Polymerfilmen ohne NIPs ergibt sich hingegen ein nicht linearer, quadratischer Zusammenhang der Strom-Spannungs-Kennlinien (s. Abbildung 8, links) [116,117]. Für beide Arten des Ionentransports gilt die Einstellung eines Sättigungsbereichs, der abhängig vom Blindstrom  $I_{blind}$  ist und durch ihn limitiert ist [21,116,117].

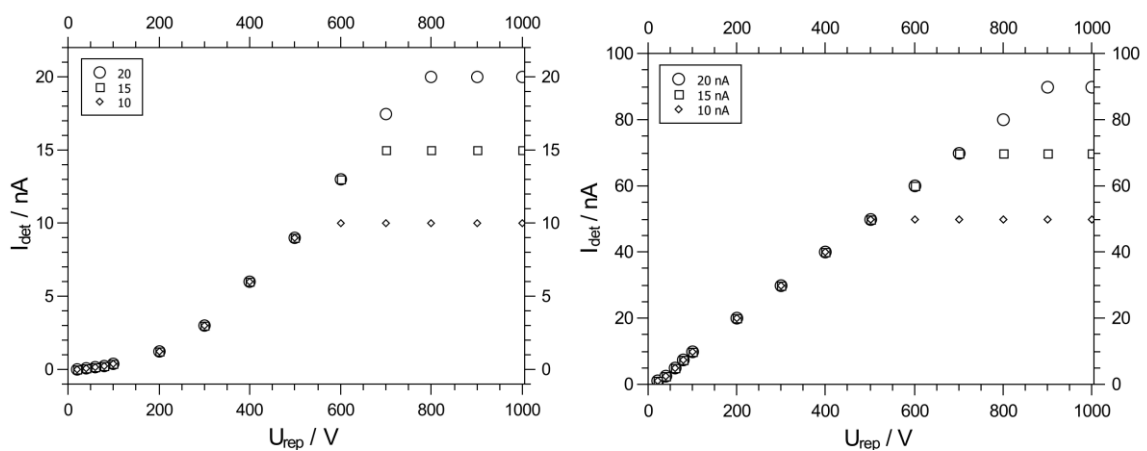


Abbildung 8: Simulierte Werte einer quadratischen Strom-Spannungs-Kennlinie (links) und einer linearen Strom-Spannungs-Kennlinie (rechts) nach [116].

Im Falle die ionenleitenden Gläser lässt sich aus der Steigung  $m$  der aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinie der Leitwert  $G$  bzw. die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  unter Einberechnung der bombardierten Fläche  $A$  und der Dicke  $d$  der Probe gemäß folgender Formeln ermitteln:

$$G = m = \frac{\Delta I_{det}}{\Delta U_{rep}} \quad \text{Gleichung (19)}$$

$$\sigma = G \cdot \frac{d}{A} \quad \text{Gleichung (20)}$$

Für den detektierten Ionenstrom ergibt sich gemäß theoretischer Betrachtungen <sup>[116]</sup>, auf die im folgenden Unterkapitel eingegangen wird, folgender Zusammenhang:

$$I_{det} = \frac{U_{rep} Z^2 e^2 A D n}{d k_B T} \quad \text{Gleichung (21)}$$

Wobei  $D$  für den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten steht. Die Beschreibung des Rückseitenstroms für deponierte Membranen ohne NIPs wird in Gleichung (22) beschrieben:

$$I_{det} = \frac{9 U_{rep}^2 Z e A D \epsilon_0 \epsilon_r}{8 d^3 k_B T} \quad \text{Gleichung (22)}$$

Mit der Vakuumpermittivität  $\epsilon_0$  und der relativen Permittivität  $\epsilon_r$ . Hier ergibt sich ein parabolischer Zusammenhang für die Strom-Spannungs-Kurven. Im Gegensatz zu ohmschen Leitern kann hier nur ein lokaler Widerstand  $R$  bzw. ein lokaler Leitwert  $G$  ermittelt werden.  $R$  ist damit ein Ausdruck für die Anzahl injizierter Ionen und abhängig von der Länge des Bombardements.

### **Nernst-Planck-Poisson-Gleichungen (NPP-Gleichungen)**

Theoretisch kann das BIIT-Modell durch die numerische Lösung gekoppelter Nernst-Planck- und Poisson-Gleichungen (NPP-Gleichungen) beschrieben werden, wenn die folgenden Bedingungen gelten. Die mobilen Ladungsträger werden als Punktladungen behandelt, es liegt ein ideales chemisches Potential vor und chemische Reaktionen zwischen dem eingebrachten Ion und der

Probe sind zu vernachlässigen. Die NPP-Gleichungen beschreiben den Transport makroskopisch ohne auf den einzelnen Transportweg explizit einzugehen. Die Nernst-Planck-Gleichung (siehe Gleichung (23)) dient zur Beschreibung der Elektrodifusion von punktförmigen Ladungsträgern.

$$\vec{J} = -D(\vec{\nabla}n + n\vec{\nabla}\Phi \frac{Ze}{k_B T}) \quad \text{Gleichung (23)}$$

Der Ausdruck in Klammern entspricht dabei dem Gradienten eines idealisierten chemischen Potentials. Er setzt sich aus einem Konzentrationsgradienten  $\vec{\nabla}n$  (Diffusion) und einem Potentialgradienten  $\vec{\nabla}\Phi$  (Migration) zusammen.  $\vec{J}$  steht für die Ionenflussdichte,  $D$  ist die temperaturabhängige Diffusionskonstante und  $n$  die Ionenzahl aller mobilen Ladungsträger vor und nach dem Bombardement.  $Z$  beschreibt die Ladung des Ions,  $e$  ist die Elementarladung,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur.

Die Beschreibung der selbstkonsistenten Ladungsverteilung des elektrischen Potentials ist durch die Poisson-Gleichung gegeben:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \left( \frac{\partial^2 \Phi(z)}{\partial z^2} \right) = -e(n(z) - n_{bg}) \quad \text{Gleichung (24)}$$

Dabei erfolgt die Annahme, dass nur ein Ionentransports senkrecht zur Probenoberfläche erfolgt und es sich um ein isotropes Material handelt.  $n_{bg}$  steht für die Anzahl der Ionen vor dem Bombardement.

Die Zeitabhängigkeit vom Ionentransport durch den deponierten Film unter Erhaltung der Teilchenzahl wird mithilfe des zweiten Fickschen Gesetzes beschrieben.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad \text{Gleichung (25)}$$

Zur vollständigen Lösung der NPP-Gleichungen muss diese sowohl zeitlich, als auch in alle drei Raumrichtungen gelöst werden. Zur Vereinfachung werden folgende Annahmen getroffen. Die Proben sind zylindrische Scheiben, die durch einen radialsymmetrischen Ionenstrahl beschienen werden. Dadurch ist das ganze Problem auf Radialsymmetrie beschränkbar, der Ionentransport wird lediglich in radialer und axialer Richtung betrachtet. Eine Winkelabhängigkeit des Ionentransports kann vernachlässigt werden. Mit diesen Annahmen ergibt sich für die Nernst-Planck-Poisson-Gleichungen <sup>[116]</sup>:

$$\vec{J} = J_r \vec{e}_r + J_z \vec{e}_z = -D \left[ \left( \frac{\partial n(r,z)}{\partial r} + n \frac{Ze}{k_B T} \frac{\partial \Phi(r,z)}{\partial r} \right) \vec{e}_r + \left( \frac{\partial n(r,z)}{\partial z} + n \frac{Ze}{k_B T} \frac{\partial \Phi(r,z)}{\partial z} \right) \vec{e}_z \right] \quad \text{Gleichung (26)}$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Phi(r,z)}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi(r,z)}{\partial z^2} \right] = -Ze(n(r,z) - n_{bg}) \quad \text{Gleichung (27)}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r J_r) \quad \text{Gleichung (28)}$$

Mit  $J_r$  und  $J_z$  als radialen und axialen Anteil der Ionenflussdichte,  $r$  und  $z$  die radialen und axialen Koordinaten und  $\vec{e}_r$  bzw.  $\vec{e}_z$  als Einheitsvektoren in  $r$ - bzw.  $z$ -Richtung. Zur Lösung der Gleichungen (26-28) wird die Probe in diskrete Volumenelemente  $(\alpha, i)$  eingeteilt. Deren räumliche Ausdehnung ist  $\Delta z_i$  in axialer und  $\Delta r_i$  in radialer Richtung. Dabei wird jedem Volumenelement eine mittlere Ionendichte  $n_{\alpha,i}$  und ein mittleres Potential  $\phi_{\alpha,i}$  zugeschrieben. Die axiale Ionenflussdichte zwischen zwei axial benachbarten Volumenelementen  $i$  und  $i+1$  ist  $J_{\alpha,i}^{\alpha,i+1}$ , die radiale Ionenflussdichte zwischen zwei benachbarten Volumenelementen  $\alpha$  und  $\alpha+1$  ist  $J_{\alpha,i}^{\alpha+1,i}$ . Dabei erfolgt die Einteilung so, dass die Volumenelemente an den Grenzflächen klein gewählt werden, die im *bulk* der Probe hingegen groß (s. Abbildung 9) [116].

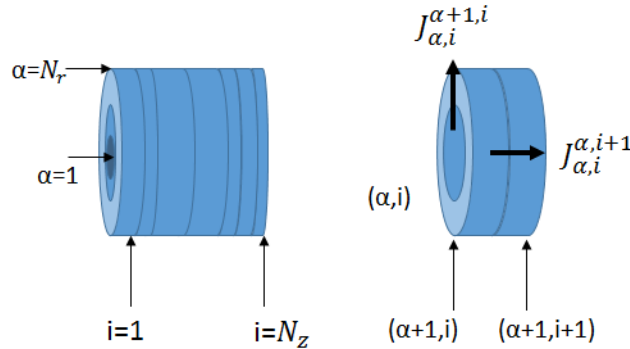


Abbildung 9: Diskretisierung der Volumenelemente nach [116].

Für Proben mit einer wesentlich geringeren Dicke  $d \leq 400$  nm, als dem Durchmesser ( $2r \leq 8$  mm) kann zudem der radiale Anteil vernachlässigt werden. Da dies in allen Proben dieser Arbeit der Fall ist, reduzieren sich die Ionenflussdichten auf die axialen Anteile. Durch die selbstkonsistente Kopplung der Ionenverteilung und des Potentials gemäß oben genannter Gleichungen ist es möglich die Potentialcharakteristik in Abhängigkeit von der aktuellen Ionenverteilung darzustellen. Allerdings muss nicht nur die Ionendichteverteilung im konkreten

Volumenelement wiedergegeben werden, sondern auch die Potentialverteilung benachbarter Volumenelemente miteinbezogen werden. Durch eine iterative Lösung der Poisson-Gleichung wird eine selbstkonsistente Lösung der aktuellen Ionenverteilung erhalten. Die Bedingungen des Potentials am Rand müssen allerdings noch genauer betrachtet werden. Generell sind die Randbedingungen des Potentials durch den genauen experimentellen Aufbau bestimmt. Da die Poisson-Gleichung eine Differentialgleichung zweiter Ordnung ist, sind zwei Randbedingungen notwendig, um diese Gleichung zu lösen. So gilt, dass das Potential auf der Rückseite der Elektrode gleich null ist. Dies ist für alle in dieser Arbeit untersuchten Proben der Fall, da sämtliche Materialien auf einer geerdeten Metallelektrode deponiert werden. Die zweite Randbedingung ist dadurch gegeben, dass sich das Oberflächenpotential maximal  $\phi_{OF}^{max}$  auf den Wert der Repellerspannung  $U_{rep}$  aufladen kann. Überschüssige Ionen werden abgelenkt und für die maximale Ionenflussdichte  $J_{max}^{Probe}$  gilt somit <sup>[116]</sup>:

$$J_{max}^{Probe} = \frac{U_{rep}}{ZeAR} \quad \text{Gleichung (29)}$$

Wobei R im Falle von Membranen nur ein lokaler Wert ist. In Abhängigkeit vom Blindstrom  $J_{blind}$ , dem auf der Probe auftreffenden Strom, lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

$$1) \quad J_{blind} < J_{Probe}^{max} \quad \text{und} \quad \text{Gleichung (30)}$$

$$2) \quad J_{blind} > J_{Probe}^{max} \quad \text{Gleichung (31)}$$

Im Fall 1) liegt ein geringer Blindstrom vor, bei dem sich das Oberflächenpotential  $\phi_{OF}$  auf weniger als die eingestellte Repellerspannung  $U_{rep}$  auflädt. Diese Situation kann bei genügend hohen Beschleunigungsspannungen eintreten. Die Ionen werden auf der Probe deponiert, die Probe lädt sich auf und das auszubildende Oberflächenpotential verlangsamt die Bewegung der Ionen. Die ortsabhängige Geschwindigkeit  $v$  der Ionen vor der Probe kann durch Gleichung (32) beschrieben werden, wobei  $\phi(z)$  das ortsabhängige Potential ist und  $m$  die Masse des Ions.

$$v(z) = \sqrt{\frac{2Ze(U_{rep} - \phi(z))}{m}} \quad \text{Gleichung (32)}$$



Der Ausdruck gilt unter Annahme eines homogenen Ionenstrahls und unter Vernachlässigung des radialen Transports. Durch die Verlangsamung der Ionengeschwindigkeit akkumulieren sich die Ionen und eine Raumladungszone wird generiert. Die lokale Ionenflussdichte in axialer Richtung ist somit abhängig von der momentanen Ionengeschwindigkeit, sodass sich für die Gleichgewichtsiionenflussdichte  $J_z(z)$  folgender Zusammenhang ergibt <sup>[116]</sup>:

$$J_z(z) = nv(z) = konst. \quad \text{Gleichung (33)}$$

Experimentelle Messungen haben gezeigt, dass die Raumladungszone klein ist und das Potential unmittelbar vor der Probe gemäß Gleichung (24) variiert.

$$\phi(z) = \frac{\phi_{OF}}{d}(z + d) \quad \text{Gleichung (34)}$$

Dabei ist  $d$  der Abstand der letzten Linse, der auf Massepotential gelegten Apertur, und der Oberfläche der Probe. Das zugehörige elektrische Feld  $E$  vor der Probe ist durch Gleichung (35) beschrieben.

$$E = \frac{\phi_{OF}}{d} \quad \text{Gleichung (35)}$$

Fall 2) tritt ein, wenn niedrigere Repellerspannungen eingestellt bzw. hohe Blindströme vorliegen. Hier wird die Oberfläche solange aufgeladen bis das Oberflächenpotential der Repellerspannung entspricht. Die überschüssigen Ionen werden radial abgelenkt, sodass sich keine Raumladungszone ausbildet und das Feld und der Potentialgradient dem aus Fall 1) entsprechen. Die deponierte Ionenflussdichte  $J_{ein}$  entspricht nun dem Wert der maximalen Ionenflussdichte  $J_{Probe}^{max}$  durch die Probe. Zusammenfassend können für beide Fälle folgende Zusammenhänge notiert werden <sup>[116]</sup>:

Fall 1):

$$J_{blind} < J_{Probe}^{max}, J_{ein} < J_{blind} < J_{Probe}^{max}, \phi_{OF} < U_{rep} \quad \text{Gleichung (36)}$$

Fall 2):

$$J_{blind} > J_{Probe}^{max}, J_{ein} = J_{Probe}^{max}, \phi_{OF} = U_{rep} \quad \text{Gleichung (37)}^{[116]}$$

## 2.4 NIPs, Nanokanäle und Porosität

Porositäten sind in einer Vielzahl von Polymeren vorhanden <sup>[118],[119],[120]</sup> und beeinflussen deren Transporteigenschaften von Ladungsträgern. Die Porosität  $\varepsilon_p$  gibt das Verhältnis des Porenvolumens zum Gesamtvolumen an. Die Poren sind dabei in offenen und (partiell) geschlossenen Poren zu unterscheiden. Poren mit einem Durchmesser kleiner als 2 nm werden als Mikroporen bezeichnet, Poren im Bereich zwischen 2 nm und 50 nm als Mesoporen und Makroporen bezeichnet Poren mit einem Durchmesser größer als 50 nm <sup>[121]</sup>. Neben der Porosität eines Polymers ist zudem die Tortuosität für den Transport von Ionen entscheidend. Die Tortuosität  $\tau_G$  steht für die Gewundenheit des Diffusionswegs und gibt die effektive Weglänge  $x$  gegenüber dem minimal möglichen Diffusionsweg, der Dicke  $d$  der Probe, an (s. Gleichung 38) <sup>[122]</sup>.

$$\tau_G = \left(\frac{x}{d}\right)^2 \quad \text{Gleichung (38)}$$

Der zugehörige Diffusionskoeffizient  $D$  unter Einbeziehung der Porosität  $\varepsilon$ , der Tortuosität  $\tau_G$  ergibt sich zu:

$$D = D_{H_2O} \frac{\varepsilon_p}{\tau_G} \quad \text{Gleichung (39)}$$

$D_{H_2O}$  gibt den Diffusionskoeffizient des diffundierenden Ions in reinem Wasser an <sup>[123]</sup>. Der Einfluss der Tortuosität auf die Diffusion ist stark von dem zu untersuchenden Materialsystem abhängig <sup>[124]</sup>.

Obwohl Mikroporen gemäß der IUPAC<sup>[121]</sup> klar definiert sind, kann der Begriff missverstanden werden. Deswegen wird im Rahmen dieser Arbeit der Begriff der NIPs (engl. *non-intermittent pathways*) eingeführt und verwendet <sup>[51]</sup>. Hierbei handelt es sich ebenfalls um gewundene Transportwege, entlang von Korngrenzen (engl. *grain boundaries*) innerhalb der Polymerfilme, die einen alternativen Transportwegen von Ladungsträgern zum *bulk*-Transport darstellen. Der Begriff der (Nano)kanäle <sup>[49,50]</sup> soll im Folgenden vollkommen vermieden werden, da dies dem Leser fälschlicherweise lineare Leitungskanäle durch den Polymerfilm suggeriert.

## 2.6 Elektrochemische Beschreibung des BIIT

Stehen zwei Phasen miteinander in Kontakt, können chemische Reaktion von Bestandteilen beider Phasen an der Phasengrenze auftreten sowie Diffusionsprozesse. Die Beschreibung dieser Prozesse erfolgt durch das chemische Potential  $\mu$ . Für das chemische Potential  $\mu$  gilt:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} \quad \text{Gleichung (40)}$$

Mit der Freien Enthalpie  $G$  und der Molzahl  $n$  bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $T$ . Zudem lässt sich das Produkt des chemischen Potentials mit der Molzahländerung  $dn_i$  durch Gleichung (41) ausdrücken:

$$\mu dn = \sum_i \mu_i dn_i \leq 0 \quad \text{Gleichung (41)}$$

Mit der Summe der einzelnen chemischen Potentiale  $\mu_i$  mit deren Molzahländerung  $dn_i$ . Das chemische Potential beschreibt damit die Zunahme der Freien Enthalpie  $G$  unter infinitesimal kleiner Zugabe der Komponente  $i$  [125]. Für die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials lässt sich folgende Beziehung aufstellen:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{c_i}{c^0} \right) \quad \text{Gleichung (42)}$$

Mit dem chemischen Potential des Phasengleichgewichts  $\mu_i^0$  und den Konzentrationen  $c_i$  und  $c^0$  [125]. Wird das ganze System einem elektrischen Feld exponiert, so ergibt sich ein Zusatzterm  $\Phi dQ$  durch das elektrische Potential  $\Phi$  und die eingetragene Ladung  $Q$ . Die Ladungsvariation  $dQ$  durch die in das System eingebrachten Teilchen wird durch Gleichung (43) beschrieben:

$$dQ_i = z_i F dn_i \quad \text{Gleichung (43)}$$

Mit der Ladungszahl  $z_i$  und der Faraday-Konstante  $F$ . Die Kombination des elektrischen Terms und des chemischen Terms ergibt das elektrochemische Potential:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi \quad \text{Gleichung (44)}$$

Um das BIIT-Experiment und die Faktoren, die den detektierten Ionenstrom beeinflussen zu verstehen, muss jede einzelne Phasengrenze von der Emittersseite bis zur Probenstromdetektion betrachtet werden. Um die einzelnen Beiträge ersichtlich zu machen ist in Abbildung 10 ein Energiediagramm des BIIT von der Emittersseite (links) bis zur Ionendetektion (rechts) dargestellt. Der Emitter besteht aus einer Edelstahl-Ummantelung (ESt) und dem Emitttermaterial (E). Durch Anlegen einer Heizspannung an das Emitttermaterial, wird die thermionische Emission der Ionen am Emitter erzeugt. Der Emitter und die erste Linse sind äquipotential verbunden, es liegt eine positive Repellerspannung  $U_{rep}$  an. Die Repellerspannung kann mit Gleichung (45) als Galvanispannung  $\Delta\Phi_{Galvani}$  in Form der Differenz des Potentials der Edelstahlhülse und des Massepotentials der Edelstahlhülse beschrieben werden.

$$U_{rep} = \phi_{ESt,E} - \phi_{ESt,Masse} \quad \text{Gleichung (45)}$$

Die Ionen werden in Richtung der Probenseite beschleunigt. Damit die Ionen aus dem Emitter emittiert werden können, ist die Überwindung einer Austrittsarbeit  $\Psi_{Ion,E}$  nötig (s. Gleichung 5). Die kinetische Energie der Ionen folgt einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung  $f(v)$ . Der grün markierte Bereich zeigt die Ionen mit genügend großer kinetischer Energie, um als Blindstrom  $I_{blind}$  auf die Probenoberfläche des Polymers zu treffen. Der Beitrag B, gegeben durch:

$$B = \phi_{Vak,E} - \phi_{Vak,Polymer} \quad \text{Gleichung (46)}$$

beschreibt die Differenz der Potentiale des Emitters am Übergang zum Vakuum und dem Potential der Oberfläche des Polymers am Übergang vom Vakuum. Die Vektoren beider Beträge sind nicht in Abbildung 10 abgebildet, sind aber als Vektoren zweier fiktiver Nullniveaus zu verstehen, deren Differenz den Wert B ergibt. Nach dem Vakuum, welches die Ionen überwinden müssen, schließt sich die Probenseite an. Sie besteht aus der Oberfläche des Polymers (OF), dem *bulk*-Widerstand  $R_{bulk}$  des Polymers und der metallischen Rückseitenelektrode (Me= Edelstahl, Ni, Cu, Pt, Au), die auf Massepotential befindlich ist. Die Differenz der Austrittsarbeiten des Ions

$\Psi_{\text{Ion, E}}$  aus dem Emitter und die Austrittsarbeit aus der Polymeroberfläche  $\Psi_{\text{Ion, OF}}$  wird als Voltaspannung oder Kontaktpotential bezeichnet <sup>[126]</sup>.

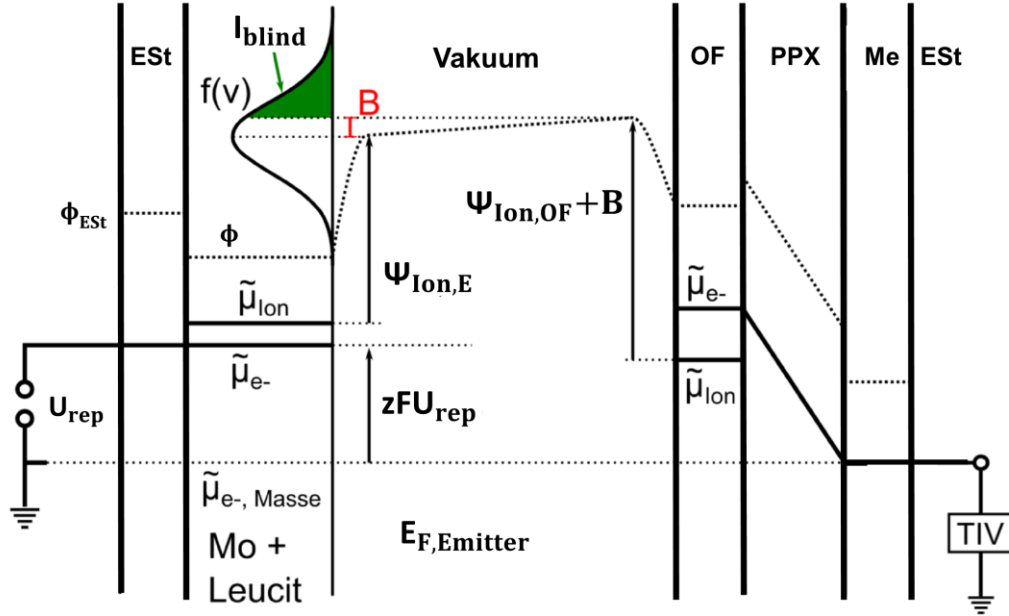


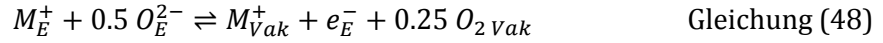
Abbildung 10: Elektrochemische Betrachtung des BIIT nach <sup>[127]</sup>.

Um die Abhängigkeit des detektierten Ionenstroms von den einzelnen Komponenten des BIIT-Systems zu verstehen, werden die einzelnen Phasenübergänge betrachtet. Auf der Emittersseite gilt die Gleichgewichtsbedingung der elektrochemischen Potentiale  $\tilde{\mu}_{e-}$  der Elektronen in der Edelhüllhülle (ESt) und der Elektronen im Emittmaterial (E). Das elektrochemische Potential setzt sich dabei aus dem elektrischen und chemischen Potential gemäß Gleichung (44) zusammen.

$$\mu_{e-,ESt} - F\phi_{ESt,E} = \mu_{e-,E} - F\phi_E \quad \text{Gleichung (47)}$$

Zur Beschreibung des Emissionsprozesses am Emitter (E) bedarf es eines kleinen Gedankenexperiments. Durch die Emission eines Alkaliions  $M^+$ , entsteht formal pro emittiertes Ion eine negative Ladung im Emittmaterial. Mit zunehmender Emission von Alkaliionen würde

der Emitter zunehmend negativ geladen sein und die Ionenemission zum Erliegen kommen. Da die Emitter aber über mehrere Monate stabil laufen ist anzunehmen, dass eine Ladungskompensation durch Abführung von Elektronen zur geerdeten Apparatur und die Emission von Sauerstoff ins Vakuum (Vak) generiert wird. Der Emissionsprozess kann somit durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:



Das elektrochemische Gleichgewicht beider Seiten kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\mu_{Ion,E} + 0.5 \mu_{O^{2-},E} = -\psi_{Ion,E} + F\phi_{Vak,E} + \mu_{e^-,E} - F\phi_E + 0.25\mu_{O_2,Vak} \quad \text{Gleichung (49)}$$

Mit der Austrittsarbeit des Ions aus dem Emitter  $\psi_{Ion,E}$ . Die Austrittsarbeit des Ions aus dem Vakuum ist dabei der negative Wert des chemischen Potentials im Vakuum [128].

$$\mu_{Ion,vak} = -\psi_{Ion,E} \quad \text{Gleichung (50)}$$

Für das Auftreffen des Ions auf die Oberfläche (OF) des Polymerfilms in Analogie zu Gleichung (50) und dem elektrochemischen Gleichgewicht des Ions zwischen Vakuum und Probenoberfläche lässt sich folgende Gleichung formulieren:

$$-\psi_{Ion,OF} + F\phi_{Vak,PPX} = \mu_{Ion,PPX} + F\phi_{PPX,OF} \quad \text{Gleichung (51)}$$

Das chemische Potential des Alkaliions ( $M^+$ ) lässt sich wiederum durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\mu_{M,Me} = \mu_{Ion, PPX} + \mu_{e^-,Me} \quad \text{Gleichung (52)}$$

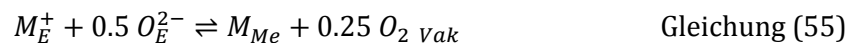
Gleichung (52) beschreibt damit die Neutralisation des Alkaliions ( $M^+$ ) an der Rückseitenelektrode (Me) formal zum Alkalimetall (M):



Der Spannungsabfall des Potentials von der PPX-Oberfläche über den *bulk*-Widerstand des Polymer-Films hin zur auf Massepotential (Masse) gelegten Rückseitenelektrode (Me) ergibt sich durch:

$$\phi_{PPX,OF} - \phi_{Me,Masse} = U_{ViaR} \quad \text{Gleichung (54)}$$

Beide Reaktionen, sowohl die Emission der Alkaliionen und des Sauerstoffs unter Abgabe von Elektronen (s. Gleichung (48)) als auch die Neutralisation des Alkaliions an der Rückseitenelektrode (siehe Gleichung 53) stellen Halbzellen einer elektrochemischen Reaktion dar. Die Redoxgleichung kann somit wie folgt formuliert werden:



Durch Zusammenfassung beider Halbzellenpotentiale kann die Gesamtreaktion durch die freie Enthalpie  $\Delta G_R$  dargestellt werden.

$$-\Delta G_R = \mu_{Ion,E} + 0.5 \mu_{O^{2-},E} - \mu_{M,Me} - 0.25 \mu_{O_2,Vak} \quad \text{Gleichung (56)}$$

Die Verbindung beider Halbzellenpotentiale erfolgt über die Gehäusemasse (ESt). Die Elektronen werden somit formal von der Emitterseite über das Edelstahlgehäuse (ESt) zur verwendeten Rückseitenelektrode (Me) geführt. Für die Betrachtung der elektrochemischen Potentiale ergibt sich somit folgender Zusammenhang:

$$\mu_{e-,EST,Masse} - F\phi_{EST,Masse} = \mu_{e-,Me,Masse} - F\phi_{Me,Masse} \quad \text{Gleichung (57)}$$

Ausgehend von Gleichung (54) ergibt sich unter Einbeziehung der Gleichungen (45-57) folgende Gleichung (58):

$$U_{ViaR} = FU_{rep} + \Psi_{Ion,E} - \Psi_{Ion,OF} - FB + -\Delta G_R \quad \text{Gleichung (58)}$$

Die genaue Herleitung von Gleichung (58) ist dem Anhang A zu entnehmen. Zusätzlich zu Gleichung (58) müsste noch Term  $FU_{therm}$  betrachtet werden, der die thermische Ungleichheit zwischen Emitter- und Proben temperatur berücksichtigt. Auf dessen Herleitung und Rolle soll in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden.

## 2.7 Festkörperelektrolytzwischenphase-SEI

Die Festkörperelektrolytzwischenphase SEI (engl. *solid electrolyte interphase*) ist eine passivierende Oberflächenschicht, die instantan in einer elektrochemischen Reaktion zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt ausgebildet wird und die Eigenschaften eines Festkörperelektrolyts besitzt. Die SEI nimmt eine Schlüsselrolle für die Effizienz von Alkali- und Erdalkalibatterien ein. Die Zwischenphase beeinflusst die Korrosionsrate der Elektrode, das Halbzellenpotential sowie kinetische Prozesse an der Elektrodenoberfläche und ist essentiell für eine gute Lebensdauer von Batterien [129]. Die SEI besteht aus organischen und anorganischen Bestandteilen [130], die sich aus dem Elektrolyt abscheiden [2]. Die Ausbildung einer SEI erfolgt hauptsächlich während des ersten Aufladungsprozesses einer Batterie und verleiht dem System kinetische Stabilität gegenüber kontinuierlicher Reduktion des Elektrolyten und Korrosion der Elektrode [131],[132]. Die Dicke einer solchen Zwischenphase variiert stark von einigen Nanometern [133] bis hin zu einigen hundert Nanometern [134],[135]. Die benötigte Ladungsmenge zur Ausbildung einer SEI ist dabei etwa  $10^{-3}mAhcm^{-2}$ , wobei sie mit zunehmender Oberfläche der Elektrode zu und mit zunehmender Ladungsdichte abnimmt. Das heißt innerhalb eines Zeitraums von einer Sekunde bis zu einigen Stunden bildet sich eine 2-5 nm dicke SEI Schicht aus. Die Dicke ist dabei von einer Vielzahl von Parametern wie der Elektrolytzusammensetzung, der Temperatur und des Elektrodenmaterials abhängig [136]. Zudem ist nicht jedes Abscheidungsprodukt der SEI günstig für die Leistungsfähigkeit der Batterie. Von Vorteil ist eine Abscheidung einer kompakten Zwischenphase aus dem Elektrolyten mit hoher Stabilität, hoher ionischer sowie möglichst kleiner elektronischer Leitfähigkeit. Zudem sollte die SEI eine



einheitliche Morphologie und eine einheitliche chemische Zusammensetzung zur homogenen Stromverteilung aufweisen. Zu einer schlechten Leistungsfähigkeit der Batterie kommt es hingegen bei einer Ausbildung einer instabilen Zwischenschicht, die ionisch nicht leitfähig ist. [137],[138]. Die gezielte Bildung der SEI ist eine der größten Herausforderungen für elektrochemische Speichersysteme und hängt stark von den verwendeten Materialien ab. Bestandteile der Depositionsprodukte können organischer, anorganischer, poröser, kristalliner, amorpher, leitender und nichtleitender Natur sein. Das erhöht die Komplexität der Faktoren, die die SEI und damit die Leistungsfähigkeit von Batterien beeinflussen. Ist der verwendete Elektrolyt instabil gegenüber Oxidation oder Reduktion, so kommt es zur Ausbildung der SEI an der Kathode bzw. der Anode[2]. Weitverbreitete Elektrodenmaterialien sind ionische Flüssigkeiten, wässrige und nicht-wässrige Lösungsmittel, Festkörperelektrolyte und Polymerelektrolyte [139],[140]. Die Polymerelektrolyte zeichnen sich durch ihre Sicherheit während des Betriebs und den einfachen Aufbau aus. Wird ein Polymerelektrolyt als Elektrolytmaterial gewählt, so ist die Ausbildung einer SEI notwendig für eine funktionierende Batterie. Für die Dicke  $d$  einer Zwischenphase ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$d = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{C} \quad \text{Gleichung (59)}$$

Mit der Elektrodenfläche  $A$  und der Kapazität  $C$  der Interphase [4]. Nicht nur im Bereich elektrochemischer Speichersysteme bilden sich Zwischenphasen aus. In Verbundmaterialien sind SEIs der Grund für deren Schadenbeständigkeit und Duktilität [141]. Ein anderes Anwendungsgebiet, das SEIs beinhaltet, sind photovoltaische Displays. Sie bestehen aus farbstoffsensibilisierten Solarzellen DSC (engl. *dye-sensitized solar cells*), bei denen eine Ausbildung der SEI durch Ablagerungsprodukte während des Alterungsprozesses hervorgerufen wird und gleichzeitig eine Verbesserung der optoelektronischen Eigenschaften bewirkt [142]. Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme sind Lithium-Polymer-Sekundärbatterien (LiPo) mit ihren sehr hohen Energiedichten von Interesse. In diesen Energiespeichern erfolgt die Ausbildung einer makroporösen Alkalimetallinterphase auf einem Metallsubstrat durch Elektrodeposition aus ionischen Flüssigkeiten. Allerdings führt wiederholte Zyklisierung zu dendritischem Wachstum des Lithiums auf der Elektrode und einer damit verbundenen inhomogenen Stromverteilung, einer schlechten Zyklisierungsstabilität und im schlimmsten Fall zu Kurzschlüssen [143].

## 2.8 ToF-SIMS

Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. *time-of-flight secondary ion mass spectrometry*, ToF-SIMS) ist eine etablierte Messmethode zur Bestimmung von Elementen und deren Isotope in einer Vielzahl organischer und anorganischer Materialien, insbesondere an deren Oberflächen. Die Proben können dabei leitend oder nichtleitender Natur sein <sup>[144]</sup>. Neben den einzelnen Elementen können auch molekulare Zusammensetzungen ermittelt werden. Die Messmethode weist eine hohe Sensitivität für die einzelnen Elemente bis in den Spurenbereich von ppm (*parts per million*) bis ppb (*parts per billion*) auf. Zudem ist es möglich eine räumliche Zuordnung der einzelnen Elemente bzw. Isotope in hoher Auflösung zu erreichen <sup>[145]</sup>. Das SIMS wurde 1949 von F. Viehböck und R. F. K. Herzog entwickelt. In den 1960er Jahren prägten sich die Begriffe des dynamischen SIMS und des statischen SIMS. Das dynamische SIMS wurde von Castaing und Slodzian entwickelt und durch die Firma CAMECA kommerziell zugänglich gemacht <sup>[76]</sup>. Das statische SIMS wurde durch A. Benninghoven Ende der 1960er Jahre in Münster entwickelt und seitdem dort weiterentwickelt <sup>[146]</sup>. In den 1980er Jahren verdrängten ToF-Analysatoren die bis dato verwendeten Quadrupolmassenanalysatoren durch ihre wesentlich höhere Sensitivität, ihre hohe Transmission und die parallele Detektion aller Fragmente <sup>[147],[146]</sup>. Der Einfluss der Flugzeit, die einzelnen Messmodi (statisch, dynamisch), der Aufbau eines ToF-SIMS, dessen wichtigste Komponenten, sowie das Messprinzip sollen in den folgenden Kapiteln erläutert werden.

### ToF-SIMS Aufbau

Eine schematische Darstellung des ToF-SIMS Aufbaus mit den wesentlichen Bauteilen ist in Abbildung 11 vermerkt. Die wesentlichen Bestandteile sind die Primärionenkanone ( $Bi^+$ ,  $Bi_3^+$ ) zur Erzeugung der Sekundärionen aus der Probe, die Sputterkanone ( $O_2^+$ ) zur Aufnahme von Tiefenprofilen durch sukzessives Abtragen (engl. *sputtern*) des Probenmaterials, das Flugzeit-Massenspektrometer mit Reflektor und der Detektor. Die Elektronenkanone wird zugeschaltet, um eine Aufladung der Oberfläche zu vermeiden. Der Extraktor bündelt die Sekundärionen gewünschter Polarität und beschleunigt sie auf ein Potential  $U$  zu Beginn der Flugstrecke des Flugzeit-Massenspektrometers. Eine genauere Erläuterung der einzelnen Bauteile erfolgt in den nachfolgenden Unterkapiteln.

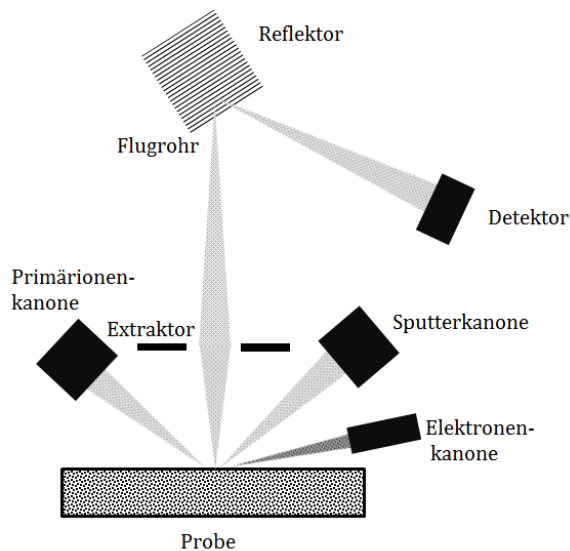


Abbildung 11: Schematischer Aufbau einer ToF-SIMS Apparatur nach [148].

### Primärionenkanone

Die Primärionenkanone ist eine Flüssigmetallionenkanone (engl. *liquid metal ion gun*, LMIG), die in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Probe ausgerichtet ist und Primärionen in Form eines fokussierten Ionenstrahls emittiert. Dieser Primärionenstrahl generiert einen Sekundärionenstrahl durch Wechselwirkung mit der Probe. In dieser Arbeit dienen  $Bi^+$  und  $Bi_3^+$  als Primärionen, wobei letztere eine höhere Ionenausbeute erzielen, was insbesondere für die Detektion von Fragmenten geringer Intensität (z.B.  $C^+$ ) von Vorteil ist. Der schematische Aufbau einer Primärionenkanone ist in Abbildung 12 dargestellt. Das Filament ist mit dem Bismut enthaltenen Reservoir mit Nadel verschweißt. Durch Anlegen einer Heizspannung an das Filament können Bismutionen generiert werden. Bei einer Temperatur von 614 K wird Bismut flüssig, ein flüssiger Metallfilm bildet sich um die Nadel herum [149]. Durch Anlegen einer hohen Spannung (max. 2000 V) an die Suppressorlinse (s. Abbildung 12, (2)), welche die Nadel (s. Abbildung 12, (1)) umgibt, baut sich gegenüber der Quelle ein hohes Feld auf. Die positiven Primärionen bewegen sich in Richtung Nadelspitze, die Elektronen wandern in Richtung des Reservoirs. Der Primärionenstrahl mit einem Maximalwert von  $12.5 \mu A$  wird durch Anlegen einer Spannung von -10 kV bis -5 kV an die Extraktorlinse herausgezogen [150]. Der Ionenstrahl wird durch eine Ionenoptik geführt und auf die Probe geleitet. Der resultierende Ionenstrom liegt im Bereich zwischen 0.5 pA und 1.0 pA, die Energie der Ionen beträgt 25 keV.

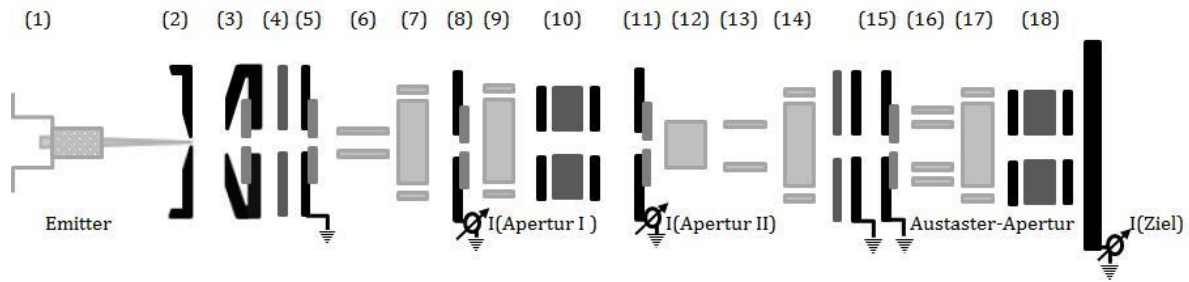


Abbildung 12: Detailansicht der LMIG. (1) Ionenenergie (2) Suppressor (3) Extraktor (4) Linse an Quelle (5) Apertur zur Bestimmung der Strahlgröße (6) Pre-Chopper (7) X/Y Quelle (8) Apertur 1 (9) X/Y Vergrößerung (10) Linsenvergrößerung (11) Apertur 2 (12) Burst Blanker (13) Chopper (Breite) (14) X/Y Austaster (15) Austastungsapertur (16) X/Y Stigmator (17) X/Y Target (18) Linse an Ziel (nach <sup>[151]</sup>).

Der Anteil eines Fragments  $m$  an der Primärionenflussdichte  $I_p$  ist nach Gleichung (60) gegeben:

$$I_m = I_p Y_m \alpha \theta_m \eta \quad \text{Gleichung (60)}$$

Mit  $I_m$  als Sekundärionenstrom des Fragments  $m$ ,  $I_p$  als Primärionenflussdichte,  $Y_m$  die Sputterausbeute,  $\alpha$  die Ionsierungswahrscheinlichkeit eines Sekundärions,  $\theta_m$  ist der prozentuale Anteil des Fragments  $m$  in der Oberflächenlage und  $\eta$  die Transmission des zu untersuchenden Materials <sup>[146]</sup>.

## Sputterkanone

Die Sputterkanone wird zur Abtragung der einzelnen Atomschichten genutzt, um durch Zuschalten der Primärionenkanone dann Elementinformationen aus tieferen Lage der Probe zu erhalten. Die Sputterkanone, auch DSC-S genannt (engl. *dual source column sputter gun*), kann entweder mit  $Cs^+$  oder  $O_2^+$  betrieben werden. Das elektropositive  $Cs^+$ -Ion wird bevorzugt bei der Analyse negativ geladener Ionen gewählt und weist die geringere Sputterrate als elektronegative  $O_2^+$ -Ionen auf, welche bevorzugt zur Analyse positiver Fragmente verwendet wird <sup>[152],[153],[154],[153]</sup>. Da in der Arbeit ausschließlich  $O_2^+$  verwendet wurde, soll im Weiteren darauf eingegangen werden. Zur Erzeugung  $O_2^+$ -Ionen wird Sauerstoff durch einen Elektronenschauer geleitet. Durch Kollision entstehen  $O_2^+$ -Ionen, die analog zur Primärionenkanone fokussiert und auf die Probe geleitet werden. Die entstehenden Ionenströme liegen im Bereich von 90-240 nA bei Energien von 1 keV bis 3 keV. Umso größer die verwendete Energie der Sputterkanone ist, desto größer ist die Abtragsrate.

## Elektronenkanone

Wie das in der Arbeit verwendete Polyparaxylol, können auch Materialien mit Isolatoreigenschaften Gegenstand von ToF-SIMS Untersuchungen sein. Wird ein nicht oder schlecht leitendes Material durch einen positiv geladenen Ionenstrahl bombardiert, so kommt es zur Ausbildung eines Oberflächenpotentials. Die Emission von Sekundärelektronen verstärkt die positive Aufladung der Oberfläche. Binnen einiger Minuten kann so ein Potential von einigen hundert Volt entstehen, welches eine Analyse der Sekundärionen und ein Auftreffen weiterer Primärionen unmöglich macht. Durch Zuschalten einer niederenergetischen Elektronenkanone mit Energien bis 20 eV kann die positive Oberflächenladung kompensiert werden.

## ToF mit Reflektron

Zur Detektion der generierten Sekundärionen dient ein Flugzeit-Massenspektrometer, dessen Hauptbestandteile das Flugrohr, der Ionenspiegel (Reflektron) und der Detektor sind (siehe Abbildung 13). Der Primärionenstromstrahl wird gepulst betrieben, um eine gemeinsame Startzeit für alle Sekundärionen festzulegen. Durch das Anlegen einer Spannung  $U$  an eine elektrostatische Linse (Extraktor), werden die Sekundärionen auf dieselbe kinetische Energie  $E$  beschleunigt:

$$E_{kin} = e \cdot U = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{Gleichung (61)}$$

Anschließend passieren die beschleunigten Ionen das Flugrohr, einen feldfreien Raum mit der Länge  $l$ . Hier erfolgt die Trennung der Fragmente gemäß ihres Masse- zu Ladungsverhältnisses ( $m/z$ ), der Beschleunigungsspannung  $U$ , der Flugzeit  $t$  und der Länge der Flugstrecke  $l$  (s. Gleichung (62)).

$$\frac{m}{z} = 2U \frac{t^2}{l^2} \quad \text{Gleichung (62)}$$

Der Einbau des Ionenspiegels (Reflektrons) am Ende der Driftstrecke dient zur besseren Auflösung des Massenspektrums. Trotz des Einsatzes von gepulsten Primärionenstrahlen haben Ionen aufgrund der Zeitdauer eines Laserpulses weder die gleiche Startzeit noch die gleiche

kinetische Energie. Dadurch verschlechtert sich die Auflösung. Diese Unterschiede können durch den Ionenspiegel kompensiert werden (Reflektron). Das Reflektron besteht aus einer Kombination mehrerer Ringeletroden. Das Reflektron bedient sich des *retarding-field* Aufbaus, einem abbremsenden elektrostatischen Feld, um die Energiedispersion der Sekundärionen zu minimieren. Ionen höherer Energie können dabei tiefer in das elektrostatische Feld der Reflektorelektrode eindringen als Ionen mit geringerer kinetischer Energie. Die Flugstrecke für hochenergetische Ionen wird somit größer, als die niederenergetischer Ionen. Am Ionenspiegel prallen Ionen ab und ihre Flugrichtung wird umgekehrt. Die Fragmente gleichen Masse zu Ladungs-Verhältnisses ( $m/z$ ) kommen dadurch zeitgleich am Detektor an, die Auflösung des Massenspektrums ist somit besser <sup>[155]</sup>. Die Eindringtiefe  $d$  eines Ions der Ladung  $z$  und der kinetischen Energie  $E_{kin}$  in den Ionenspiegel kann in Abhängigkeit vom am Reflektron anliegenden Potential  $U_{Ref}$  und der Länge  $l$  des Reflektrons angegeben werden:

$$d = \frac{E_{kin}}{z \cdot E} = \frac{zU}{z \cdot U_{ref}} = \frac{Ul}{U_{ref}} \quad \text{Gleichung (63)}$$

Mit der Beschleunigungsspannung  $U$ , die zu Beginn der Flugstrecke angelegt wird. <sup>[155]</sup>

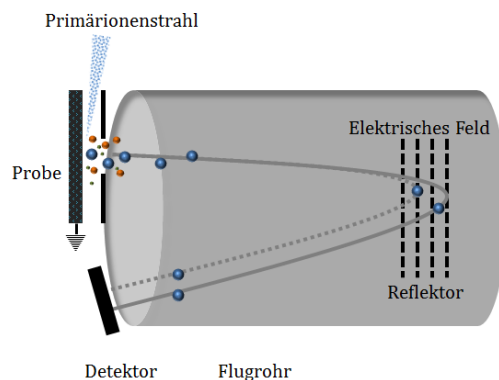


Abbildung 13: ToF mit Reflektron und Detektor nach <sup>[156]</sup>.

## Detektor-MCPs

Zur Detektion der einzelnen Ionen werden Mikrokanalplatten (MCPs, engl. *micro channel plates*) verwendet. MCPs beruhen auf dem Prinzip der Elektronenvervielfacher und ermöglichen es schwache Ionenströme rauscharm um den Faktor  $10^4 - 10^7$  zu verstärken. Der genaue Faktor

hängt von der genauen Anzahl der  $10^4 - 10^7$  Miniaturformate solcher Elektronenvervielfacher ab. Sie sind als zylindrische Kanäle mit einem Durchmesser von 10-100  $\mu\text{m}$  nebeneinander angeordnet. Dabei ist die Länge der Kanäle 40-bis 100-mal größer als deren Breite. Die MCPs bestehen aus Bleiglas, sind an der Vorder- und Rückseite elektronisch leitend verbunden und im inneren der Kanäle ist Halbleitermaterial aufgebracht. Das Prinzip eines Elektronenvervielfachers ist in Abbildung 14 dargestellt [157].

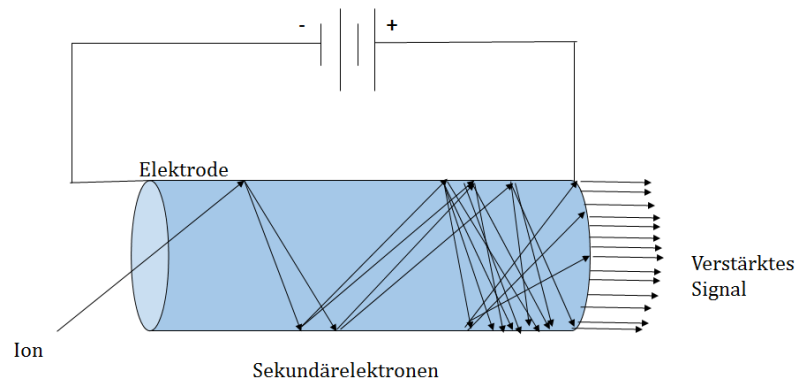


Abbildung 14: Schematische Funktionsweise eines Elektronenvervielfachers.

Ein Ion mit definierter kinetischer Energie trifft auf das halbleitende Material und generiert Sekundärelektronen, wenn die materialcharakteristische Austrittsarbeit überwunden wird. Durch das anliegende elektrische Feld werden die Elektronen erneut beschleunigt und schlagen weitere Elektronen aus, das Primärionensignal wird verstärkt und beim Austritt aus dem Kanal als verstärktes Signal detektiert.

## Messprinzip

Prinzip des ToF-SIMS ist die Detektion ionisierter Partikel, die emittiert werden, wenn eine Oberfläche von einem hochenergetischen Primärionenstrahl (z.B.  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Bi}_3^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ) mit Energien im Bereich von 0.25 kV bis 30 kV getroffen wird. Die Energie des Primärions wird in einem elastischen Stoß auf die Oberflächenatome übertragen. Dadurch bildet sich eine Kollisionskaskade in tiefere Atomlagen aus (siehe Abbildung 15). Die Kollisionskaskade ist dabei in zwei charakteristische Tiefen einzuteilen. Einerseits eine oberflächennahe Schicht mit einer Dicke im Bereich von 0.5 nm-2 nm (1-3 Monolagen), aus der durch reflektierte Stöße die Emission von Elektronen, Ionen und Neutralteilchen erfolgt. Voraussetzung für die Emission eines Teilchens ist, genügend Energie zu besitzen, um die Bindungsenergie überwinden und aus dem Material austreten zu können [158],[146]. Die zweite Tiefe wird als Gesamteindringtiefe

bezeichnet, in welche die Primärionen eindringen, sich im Material anreichern und es dadurch verändern (*altered layer*).

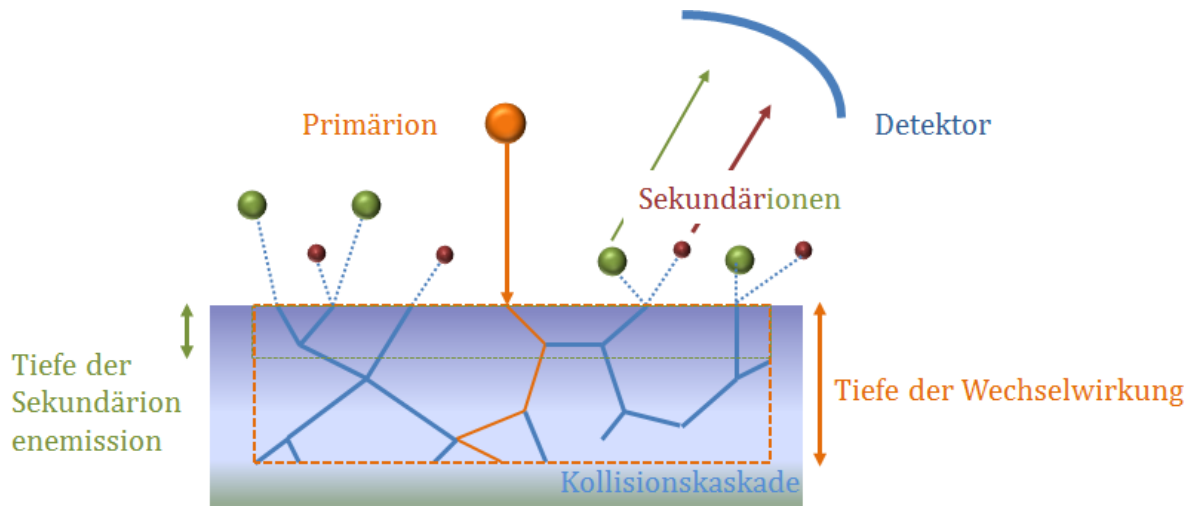


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Generierung von Sekundärionen nach [145].

Die Größe der Eindringtiefe liegt im Bereich einiger Nanometer bis hin in den niedrigen zweistelligen Nanometerbereich. Die Dicke ist dabei von der Primärionenmasse, sowie deren Energie und der Beschaffenheit des zu untersuchenden Materials abhängig [158]. Der Hauptteil des abgetragenen Materials besteht aus Neutralteilchen. Daneben existieren positive und negativ geladene Sekundärionen mit Energien um 10 eV, unabhängig von der Energie des Primärions. Sie werden in verschiedene Richtungen emittiert und können gemäß ihrer Polarität in einem Flugzeit-Massenspektrometer nach ihrem Masse zu Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) getrennt werden [144]. Das erhaltene Massenspektrum wird in der Arbeit mit dem Programm SurfaceLab 6.1 und 6.5 (ION-TOF GmbH Münster) aufgenommen und bearbeitet.

## Messmodi

Neben der Aufnahme der Massenspektren bietet das ToF-SIMS die Möglichkeit zur Erstellung von Tiefenprofilen, welche die Intensität des einzelnen Ions als Funktion der Sputterzeit darstellen. Zudem gibt es ein bildgebendes Verfahren, in dem entweder die Topographie der Oberfläche abgebildet wird oder die Konzentrationen in einem 3D Quader gemäß ihrer Sputtertiefe dargestellt werden können. Um optimale Ergebnisse in den genannten Bereichen zu erhalten, werden im Folgenden die unterschiedlichen Messmodi (s. Abbildung 16) erläutert.



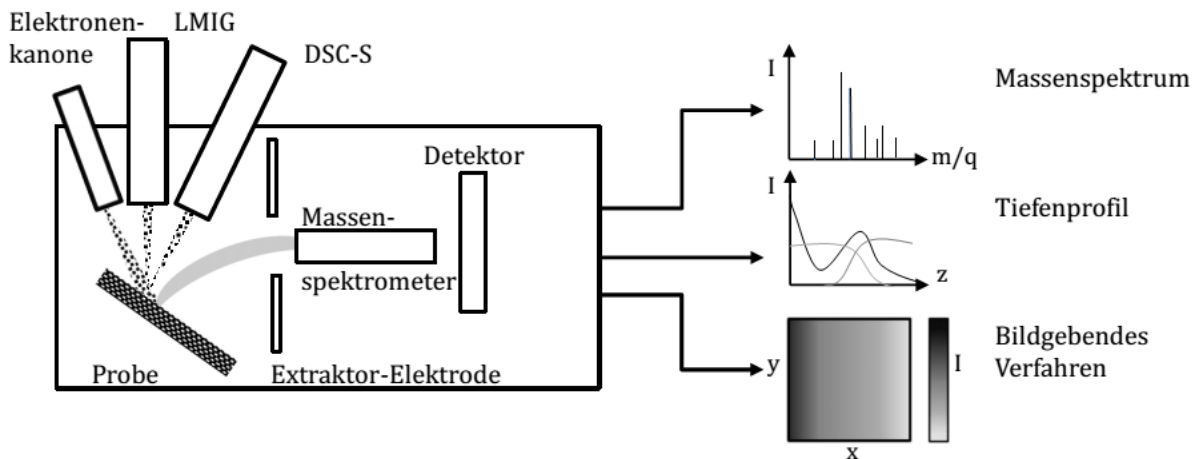


Abbildung 16: Darstellung der drei möglichen Analysemethoden am ToF-SIMS nach [112].

Das ToF-SIMS kann in zwei Messmodi betrieben werden, die statische und die dynamischen SIMS. Im statischen Modus lassen sich die Massenspektren und die Abbildung der Oberfläche als laterale Änderung der Ionenintensitäten erhalten. In der dynamischen SIMS ist zusätzlich die Aufnahme der Tiefenprofile, also die Ionenintensität als Funktion der Sputtertiefe möglich. Bei der dynamischen SIMS handelt es sich um eine nicht zerstörungsfreie Messmethode, bei der das Material in Probenausschnitten von  $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$  bis  $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$  untersucht wird (z.B.  $300\text{ }\mu\text{m} \times 300\text{ }\mu\text{m}$  Sputterkrater,  $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$  Analysekrater). Bevorzugt wird dieser Modus zur Erstellung der Tiefenprofile eingesetzt, um Veränderung der chemischen Zusammensetzung im Material aufnehmen zu können. Für jeden einzelnen Messpunkt wird so ein Massenspektrum generiert. Da ein Flugzeit-Massenspektrometer als Detektor verwendet wird, ist es nötig den gepulsten Modus (*bunched mode*) zu verwenden mit zwei separaten Ionenkanonen für den Sputter- und den Analyseprozess. Da das Strahlprofil der Primärionen gaußförmig ist, kommt es zu Krater-Kanten-Effekten, die einen schnellen Verlust der Tiefenauflösung verursachen. Um das zu vermeiden, wird mit der Sputterkanone über einen  $300\text{ }\mu\text{m} \times 300\text{ }\mu\text{m}$  Bereich gerastert, die Sekundärionen aber lediglich aus einem  $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$  großen Bereich im Inneren des Sputterkraters durch die LMIG erhalten.

Die statische Sekundärionenmassenspektrometrie bedient sich eines Bombardements der Probe mit einer geringen Primärionendosis, das heißt maximal  $10^{12}\text{ Ionen cm}^{-2}$ . Dadurch werden weniger als 1 % der Oberflächenatome vom Primärionenstrahl getroffen. Die emittierten Sekundärionen stammen primär aus der obersten Monolage ohne die Probe dabei zu beschädigen. Die statische SIMS eignet sich damit zur Darstellung der Topographie von Oberflächen [144].

## Störeffekte

Die Ionenausbeute der Sekundärionen hängt dabei stark von der chemischen Umgebung ab und ist für die einzelnen Elemente unterschiedlich. Die Beeinflussung der Sekundärionenausbeute durch die Umgebung wird als Matrixeffekt bezeichnet <sup>[159]</sup>. So führt die Verwendung von Edelmetallsubstraten zu einer erhöhten Ionenausbeute und damit zu einer Stabilisierung und Optimierung des Matrixeffekts <sup>[160]</sup>. Als Sonderform des Matrixeffektes treten Einschalteffekte (engl. *transient effects*) auf, die zu Beginn einer ToF-SIMS Tiefenprofilierung auftreten <sup>[161],[162]</sup>. Diese Störeffekte zu Beginn der Messung treten innerhalb der ersten 3-30 nm auf und werden primär durch die Implantation von den Sputterionen  $O_2^+$  und  $Cs^+$  hervorgerufen. Bis dato kann dieser Störeffekt nicht eliminiert oder korrigiert werden <sup>[161],[162]</sup>. Während einer Tiefenprofilierung kann es zudem zur Verschleppung einzelner Elemente in Form eines langsamen Abfalls des Konzentrationsprofils (engl. *tailing*) kommen. Die Konzentrationsverteilung eines einzelnen Elements wird damit zu tieferen Schichten verschoben. Oft ist eine zunehmende Rauigkeit des Kraterbodens verantwortlich. Zur Überprüfung, ob es sich um eine Verschleppung oder den tatsächlichen Konzentrationsverlauf handelt, bietet sich eine Tiefenprofilierung von der umgekehrten Seite an <sup>[163]</sup>.

## 2.9 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Das Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM, JOEL JSM-7500 F) dient zur plastischen Abbildungen von Oberflächen durch die Detektion von Sekundärelektronen. Das Funktionsprinzip des Rasterelektronenmikroskops ist die Abrasterung einer Probenoberfläche durch einen Elektronenstrahl. Der Elektronenstrahl wird durch kalte Feldemission aus einer Wolfram-Kathode erzeugt und mit Spannungen von 0.1 kV bis 30 kV in Richtung der Anode beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird durch ein Linsensystem fokussiert und über die zu untersuchende Probe gerastert. Durch Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe werden Sekundärelektronen, Auger-Elektronen, Röntgenstrahlung und rückgestreute Elektronen generiert. Die Sekundärelektronen und rückgestreuten Elektronen können zur Bilderstellung genutzt werden. Durch Auger-Elektronen und Röntgenstrahlung können Informationen über die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials erhalten werden. In der Arbeit werden ausschließlich Sekundärelektronen zur Abbildung der Topographie der Probenoberfläche verwendet. Die detektierten Sekundärelektronen werden verstärkt und das Signal in Abhängigkeit von der Intensität abgebildet. Die Helligkeit auf dem Monitor ist dabei proportional zur Signalintensität, welche für tiefer gelegene Bereiche einer Probe geringer ist als

für höher gelegene. Durch die Intensitätsunterschiede entsteht somit ein plastisches Bild der zu untersuchenden Oberfläche <sup>[164],[165],[166]</sup>.

### 3. Experimentalteil

#### 3.1 Synthese der Alkaliemitter

Die Synthese und Charakterisierung der Emitter erfolgte durch Herrn M. Sc. Stephan Schuld, Herrn M. Sc. Johannes Martin und Herrn Steffen Zörb gemäß den Synthesevorschriften der folgenden Abschnitte. Die Charakterisierung der Emitter erfolgte nach der Synthese durch die Aufnahme von Massenspektren und durch Röntgen-Pulver-Diffraktometrie, um die Reinheit des Emitters bzw. der Präsenz der gewünschten Alkaliionenspezies zu garantieren. Nach der Charakterisierung werden die alkaliionenhaltigen Substanzen zur besseren elektrischen und thermischen Kontaktierung im Verhältnis Emittermaterial zu Molybdän von 1:4 gemischt. Durch anschließendes Pressen in eine Edelstahlhülse und Sintern bei 1473 K bei 12 h entsteht, der für die Experimente zugrunde liegende, Emitter.

##### K-Emitter

Bei dem verwendeten Kaliumemitter handelt es sich um synthetisch hergestelltes Leucit der Summenformel  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ . Der Emitter wird aus Aluminiumoxid, Calciumcarbonat und Siliciumdioxid hergestellt. Dazu werden die Edukte in einem Verhältnis von 1:1:4 in einer Kugelmühle vermischt und bei 1273 K in einem Korundrohr zur Reaktion gebracht. Das resultierende Produkt wird erneut in der Kugelmühle gemahlen und zur Homogenisierung des Gemischs für 12 h auf 1473 K erhitzt. Die Rate der Temperschritte beträgt 100 K/h [88].

##### Cs-Emitter

Der in der Arbeit verwendete Cäsiumemitter ist ein synthetisches Pollucitmaterial der Summenformel  $\text{Cs}_{0,9}\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{2,1}\text{O}_6$ . Durch Mischen der Feststoffe Aluminiumoxid, Cäsiumcarbonat und Siliciumdioxid im Verhältnis 0.9:0.9:4.2 im Achatmörser wird ein homogenes Eduktgemisch erhalten. Die Reaktion zum Produkt erfolgt in einem Korundrohr bei ca. 1000 K. Anschließend werden zwei Temperschritte mit einer Auf- bzw. Abkühlrate von 5 K/min über einen Zeitraum von 12 h bei 1273 K durchgeführt [88].

## Rb-Emitter

Der in der Arbeit verwendete Rubidiumemitter ist synthetisches Rb-Leucit der Summenformel  $\text{RbAlSi}_2\text{O}_6$ . Durch Mischung von Rubidiumcarbonat, Aluminiumoxid und Siliciumdioxid im Verhältnis 1:1:4 wird in der Kugelmühle ein homogenes Eduktgemisch generiert und in ein Korundrohr gepresst. Der erste Tempersschritt zur Zersetzung des Rubidiumcarbonats erfolgt mit einer Heizrate von 1 K/h auf 1123 K. Nach 30 h bei 1123 K wird mit identischer Rate abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird aus dem Korundrohr entfernt und erneut in der Kugelmühle vermahlen. Es schließt sich ein zweiter Tempersschritt für 48 h bei 1273 K an, mit einer Aufheizrate und einer Abkühlrate von 5 K/min.

## 3.2 Emittergeometrie

### Emittergeometrie in der PPX-Apparatur

Der Emitter, der zum Vermessen von PPX-Filmen verwendet wird, ist in Abbildung 17 als Explosionszeichnung dargestellt. Der Emitter wurde von Herrn M. Sc. Stephan Schuld in seiner Masterarbeit konzipiert [88]. Herzstück ist dabei die austauschbare Emitterhülse, in der sich das Emittermaterial befindet. Die Emitterhülse wird in die Innenhülse der Heizung gesteckt. Die Außenhülse, ein 0.38 mm dicker Wolfram-Heizdraht, eine Keramikisolation und die Innenhülse stellen die zentralen Bauteile der Emitterheizung dar. Der Heizdraht ist so in die Keramikmasse (Typ Ceramacast 646 N, Firma Kager Industrieprodukte) eingegossen, dass kein elektrischer Kontakt zwischen dem Draht und der Innen- und der Außenhülse besteht. Zudem ist in der Keramikmasse ein Keramikröhrchen eingegossen, welches Platz für ein Thermoelement Typ K zur Messung der Emittertemperatur bietet. Die Emitterheizung wird durch einen Haltestab in der Emitterhalterung zentriert fixiert. Die Emitterhalterung ist an der Repellerlinse im Abstand von 5 mm zur Repellerlinse elektrisch leitend verbunden. Linse und Emitterheizung liegen somit auf demselben Potential  $U_{rep}$ . Das Heizen des Emitters erfolgt über Anlegen eines Gleichstroms an beiden Enden der Wolframwendel mit einer Konstantstromquelle (Votcraft PSP 12010) bis maximal 20 V.

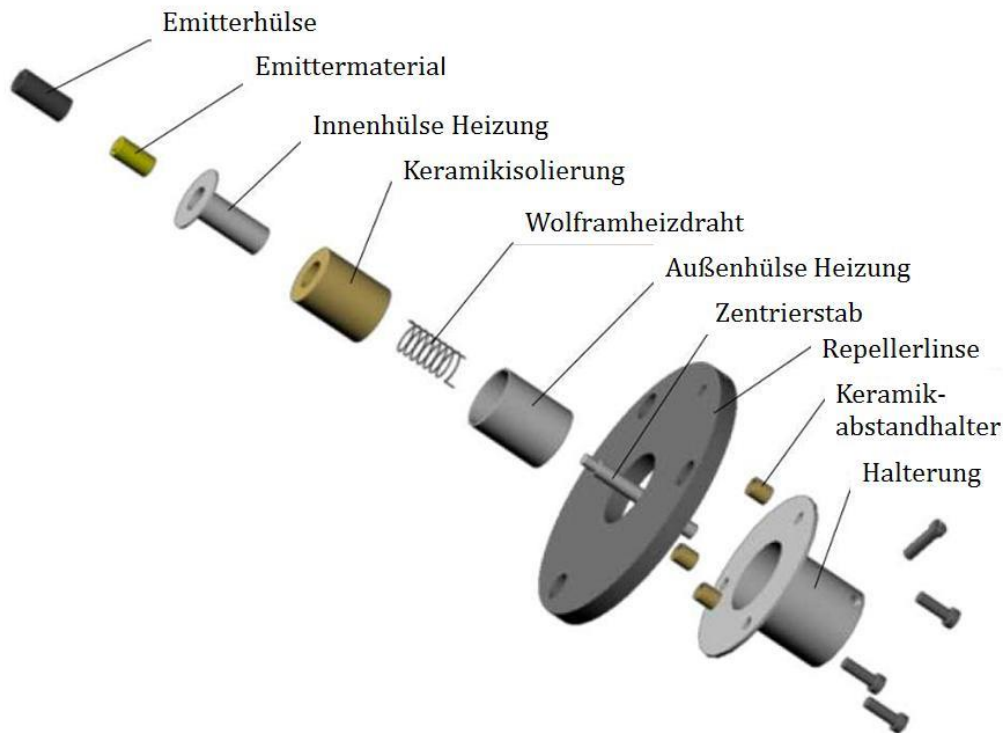


Abbildung 17: Explosionszeichnung des Emitters modifiziert nach [88].

### Emittergeometrie in (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Apparatur

Der Emitteraufbau in der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Apparatur ist der Vorgänger des Emitters, der in der PPX-Apparatur verwendet wird. Die Edelstahlhülse in dem sich das Emittermaterial befindet ist identisch, jedoch ist die Emitterhülse inklusive des Materials fest mit der Emitterheizung verschweißt. Als Emitterheizung dient das Heizrohr einer Glühkerze (Firma Beru GN 857) inklusive der Heizwendel, der Isolierfüllung und der Regelwendel. Die Glühkerze ist wiederum mit vier Drahtfüßen verschweißt, die als Halterung und als elektrische Zuführung fungieren. Das Konstrukt wird von einem Hitzeschild aus Edelstahl ummantelt, um die entstehende Wärme nutzen zu können und nach außen hin abzuschirmen. Das Heizen erfolgt durch Anlegen einer Gleichspannung am mittleren Drahtfüßchen und einem der äußeren Drahtfüße bis 4.5 A respektive 10 V. Die Limitierung ist hier durch die Beschaffenheit der Glühkerze gegeben. Einer der äußeren Füße wird zudem äquipotential mit der Repellerlinse verbunden.

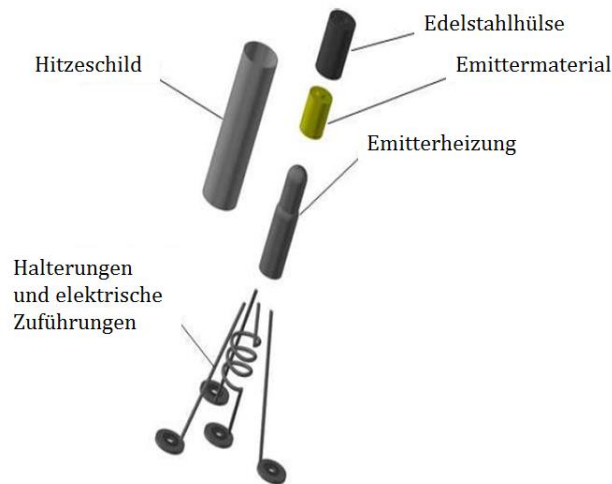


Abbildung 18: Bauteile des Glühkerzenemitters nach [88].

### 3.3 Aufbauten zu den BIIT Experimenten

#### 3.3.1 PPX-Apparatur

In Abbildung 19 ist der Aufbau der BIIT Apparatur für die Experimente an PPX-Filmen schematisch dargestellt. Der Aufbau ist im Rahmen dieser Doktorarbeit in Hinblick auf die Anforderungen der zu untersuchenden PPX-Filme entwickelt worden. Sämtliche BIIT Messungen werden bei verminderten Drücken von etwa  $10^{-7}$  mbar in einer Hochvakuumkammer aus Edelstahl durchgeführt. Der Druck wird durch den Betrieb einer Membranpumpe (Pfeiffer Vacuum, MVP 015-2) und einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vakuum, Hi Pace 80) erreicht. Die Kontrolle des Drucks erfolgt durch eine Kombiröhre am Druckcontroller (beides Pfeiffer Vacuum, Compact Full Range Gauge und DCU 400). Das Spektrometer besteht aus 2 Teilen, der Ionenoptik mit dem Emitter und aus der Apertur mit dem beweglichen temperierbaren Probenhalter. Durch die Zweiteilung ist die thermische Isolierung der Probenseite von der Emitterseite gewährleistet. Beginnend von links nach rechts in Abbildung 19 werden die einzelnen Komponenten im Folgenden erläutert. Die Ionenquelle ist ein selbstgebauter Emitter, der auf den Entwicklungen von Herrn M. Sc. Stephan Schuld im Rahmen seiner Masterarbeit<sup>[88]</sup> beruht (siehe Abschnitt 3.2 Emitter). Durch das Anlegen eines Heizstroms (Voltcraft PSP 12010) auf etwa 3.5-4.5 A wird die thermionische Emission der Alkaliionen hervorgerufen. Äquipotential mit dem Emitter verbunden ist die Repellerlinse. Durch das positive Potential im Bereich von 1 V- 300 V (Delta Elektronik), werden die einfach positiv geladenen Ionen vom Emitter abgestoßen und in Richtung Probe beschleunigt. Die Repellerspannung legt die kinetische Energie der Ionen fest. Zwischen der Repellerlinse und L1

Die Detektorseite, in Abbildung 20 dargestellt, besteht aus der eben beschriebenen Apertur, einer Probenführung mit kugelgelagerten PEEK-Rollen, dem Probenschiffchen mit drei möglichen Probenpositionen sowie Federn und einem Kugelgelenk. Die Federn und das Kugelgelenk dienen der mechanischen Flexibilität, damit Ionenoptik und Detektorseite optimal ineinander greifen können.



Die Detektorseite, in Abbildung 20 dargestellt, besteht aus der eben beschriebenen Apertur, einer Probenführung mit kugelgelagerten PEEK-Rollen, dem Probenschiffchen mit drei möglichen Probenpositionen sowie Federn und einem Kugelgelenk. Die Federn und das Kugelgelenk dienen der mechanischen Flexibilität, damit Ionenoptik und Detektorseite optimal ineinander greifen können.



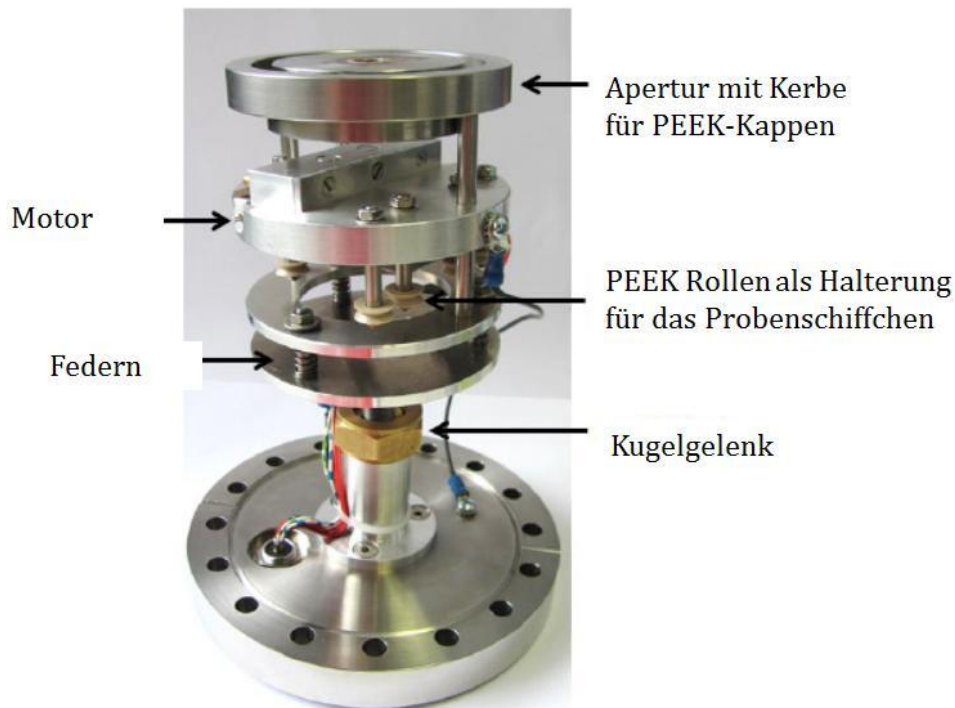


Abbildung 20: Detektorseite der BIIT-PPX-Apparatur <sup>[10]</sup>.

Der Probenhalter selbst (siehe Abbildung 21) besteht aus einem mechanisch verschraubtem und thermisch leitendem Sandwichsystem. Basis des Probenhalters ist ein Kupferblech (5 mm x 150 mm), mit einer rückseitig aufgeklebten Heizfolie (Kapton Heizfolie, HK 5330R12 1L12A) für einen Messbereich von 298 K-393 K (25 °C-120 °C). Die Temperaturregelung der Probe erfolgt durch die Heizfolie, den PID-Regler (Proportional-Differentiell-Integral, Eurotherm 3216) und den Pt-100 Temperatursensor. Dadurch sind Messungen mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1$  K möglich. Zudem ist eine Zahnradstange für den Motor (Linearantrieb, Elliptec module R 40) mechanisch befestigt. An der Vorderseite befindet sich der eigentliche Probenhalter. Er besteht aus drei Schichten 0.85 mm dicken Platinenmaterials (s. Abbildung 21). Die unterste Schicht besitzt drei vergoldete elektronische Kontakte (gelb dargestellt) zur Erfassung des Ionenstroms an den drei Probenpositionen. Zudem ist eine Aussparung mit dem Kontakt zum Kupferblech vorhanden, um den Temperatursensor Pt-100 probennah positionieren zu können. Die mittlere Platine ist vollständig abgeätzt und dient durch drei kreisrunde Aussparungen (Durchmesser 9.1 mm) als Halterung für die Substrate. Die dritte Platinenschicht ist an der Vorderseite mit einer leitenden Goldbeschichtung (gelb dargestellt) versehen, an der Rückseite hingegen elektrisch isolierend. Zudem befinden sich, kongruent zur zweiten Schicht, kreisförmige Aussparungen an den Probenpositionen (Durchmesser 8.1 mm), sowie eine Abätzung der leitenden Schicht an der Vorderseite des Platinenmaterials. Die kreisförmige Abätzung an der Vorderseite unterbindet Kurzschlüsse zwischen der Platinenvorderseite und

den Proben. Der Strom an der Platinenvorderseite kann ebenfalls detektiert werden und dient als Anhaltspunkt für die Größe des Referenzstroms.

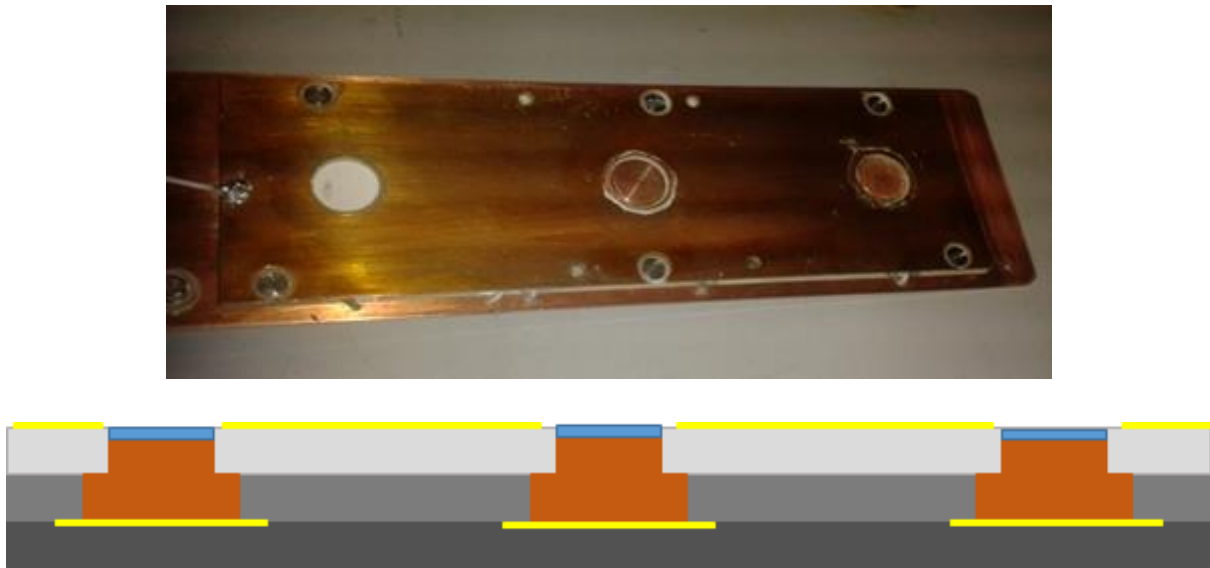


Abbildung 21: Aufsicht auf den Probenhalter (oben) und schematischer Querschnitt durch den Probenhalter (unten).

Die Probenrückseite und die einzelnen Proben sind thermisch und elektrisch leitend durch Silberwärmeleitpaste (Kager, Heat-Away 641-EV) mit dem vergoldeten Platinenmaterial (gelb dargestellt) verbunden. Es können somit drei Proben ohne zwischenzeitliches Öffnen der Vakuumkammer vermessen werden. In der Praxis hat es sich bewährt, eine Probenposition mit einem blanken Metallsubstrat zu besetzen, um die aktuellen Referenzströme  $I_{\text{blind}}$  für jede einzelne Repellerspannung  $U_{\text{rep}}$  messen zu können. Die weiteren Positionen können mit PPX-Filmen besetzt werden.

Die Detektion des Ionenstroms  $I_{\text{blind}}$  (pA- bis nA-Bereich) bzw. des Probenstroms  $I_{\text{det}}$  (nA-Bereich) erfolgt über einen Verstärker. Er beinhaltet einen Widerstand  $R$  von  $1\text{G}\Omega$  und gibt den Ionenstrom im pA- bis nA-Bereich als Spannung  $U_{\text{det}}$  aus nach:

$$U_{\text{det}} = R \cdot I \quad \text{Gleichung (64)}$$

Diese Spannung wird als analoges Signal vom USB-Modul (A/D Wandler, Measurement Computing USB-1408 FS) erfasst und dem Computer als digitales Signal übergeben. Die erhaltenen Datenpunkte werden mit LabView erfasst und als Textdatei abgespeichert.

### 3.3.2 Polymerelektrolytapparatur

Der Aufbau für die Untersuchung der Polymerelektrolytmembranen (PAH/PSS)<sub>n</sub> unterscheidet sich in einigen Abschnitten von der PPX-Apparatur und wird daher im Folgenden beschrieben. Der Aufbau wurde von Dr. Susanne Schulze konzipiert <sup>[11]</sup> und im Rahmen dieser Arbeit leicht modifiziert. Die Messungen erfolgen bei vermindertem Druck von  $10^{-7}$  mbar, der durch eine Drehschieberpumpe (Alcatel 2015) und eine Turbomolekularpumpe (Leybold TW 700) erhalten wird. Die Linsen, die Apertur und die beheizbare Probe befinden sich in diesem Aufbau (s. Abbildung 22) auf einem gemeinsamen Stabsystem, der Ionenemitter ist gesondert montiert. Als Heizung für den Emitter zur Generierung der thermionischen Emission dient eine Glühkerze (BERU 0100226173 GN857), die bis 10 V bzw. 4.5 A betrieben werden kann. Der Emitter ist äquipotential mit der konischen Repellerlinse  $U_{rep}$  verbunden. An der Repellerlinse werden positive Spannungen von 0.5 V bis 10 V angelegt, um die austretenden einfach positiv geladenen Ionen in Richtung der Probe zu beschleunigen. In 5 mm Abstand zur Repellerlinse befindet sich die konische Abziehlinse AL, die mit negativen Spannungen bis maximal 500 V betrieben wird, um Spannungsüberschläge zu vermeiden. An die Abziehlinse schließen sich in je 10 mm Abstand die Halblinsen HL1 und HL2 sowie Linsen L3-L5 und die trichterförmige Linse L6 an. Abgesehen von L6 weisen alle eine Aperturöffnung von 20 mm auf und dienen zur Fokussierung und Zentrierung des Ionenstrahls. Die Halblinsen HL1 und HL2 dienen zur Zentrierung des sich in z-Richtung bewegenden Ionenstrahls durch Ablenkung in x- und y-Richtung. Ein Teil der Halblinsen wird zur Fokussierung genutzt, der andere Teil liegt auf Massepotential. Die Halblinse HL2 ist um 90° zur HL1 verdreht, um eine Ablenkung in y-Richtung zu erreichen. Die hierfür notwendigen Spannungen liegen im Bereich  $\pm 10$  V (Measurement Computing USB 3105). Der Linse L6 kommt dabei eine besondere Rolle zu. Durch ihren trichterförmigen Aufbau und einem Lochkreis von lediglich 2 mm wird der Ionenstrahl sehr stark fokussiert und die zu bestrahlende Probenfläche begrenzt. An die Linse L6 schließt sich in 1 mm Abstand die Apertur mit einem Aperturdurchmesser von 2 mm an. Die Apertur ist beidseitig mit Kupfernetzen versehen, die eine Transmission von 95% aufweisen. Die Apertur liegt auf Massepotential und dient dazu Felddurchgriffe auf die Probe im Abstand von nur 1.8 mm zu vermeiden. Komplettiert wird das Spektrometer durch die temperierbare Kupferelektrode, auf der entweder die PEMs deponiert sind oder blank für Referenzstromexperimente  $I_{blind}$  genutzt wird. Für den Wechsel der reinen Kupferelektrode zur PEM-Kupferelektrode ist ein Öffnen der Apparatur erforderlich. Die Temperaturkontrolle der Probe erfolgt durch PID-Regelung einer runden Heizfolie (MINCO, Kapton) in Kombination mit einem Pt-100 Temperaturfühler. Der auf die Kupferelektrode treffende Ionenstrom ( $I_{blind}$  oder  $I_{det}$ ) wird gemäß Abschnitt 3.3.1 detektiert.

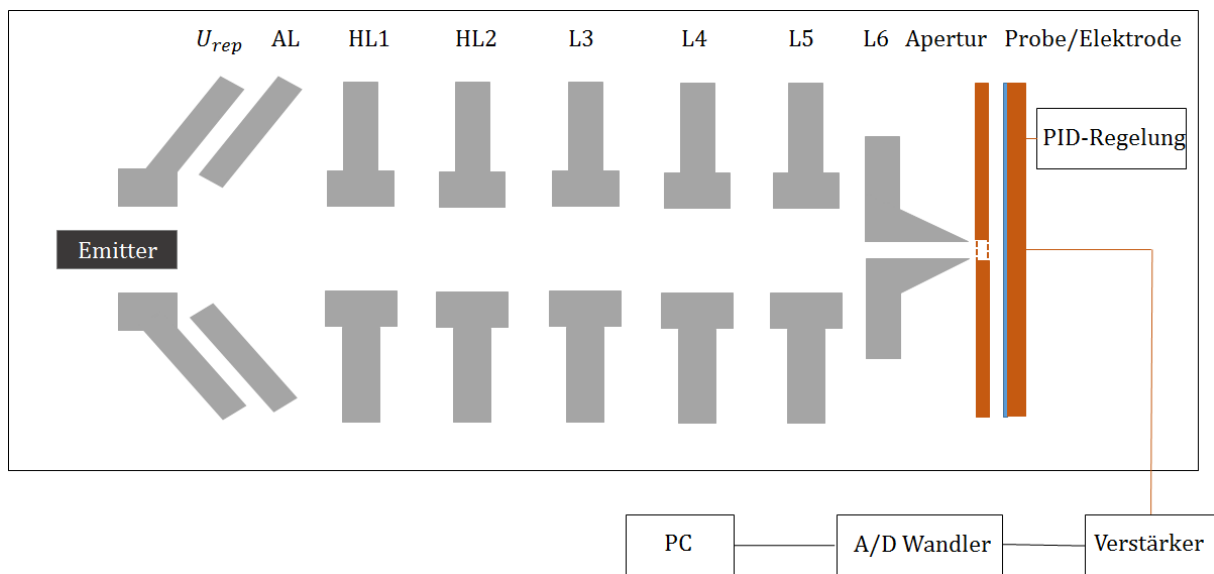


Abbildung 22: Schematischer Aufbau der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Apparatur.

### 3.4 Probenpräparation

#### Präparation der verwendeten Substrate

Soweit in den folgenden Kapiteln nichts anderweitig vermerkt ist, wird jedes einzelne Substrat zuerst im Ultraschallbad mit einer wässrigen Ticopurlösung mehrmals für 15 min von Verunreinigungen befreit. Danach erfolgen weitere Reinigungsschritte im Ultraschallbad zuerst mit demineralisiertem Wasser und anschließend mit Isopropanol. In Tabelle 2 sind die in der Arbeit verwendeten Substrate, sowie deren zusätzliche Präparationsschritte und die resultierende Oberflächenrauigkeit vermerkt.

Tabelle 2: Übersicht der verwendeten Substrate, ihrer Präparationsschritte und der Oberflächenrauigkeit.

Art des Substrats	Oberflächenrauigkeit	Präparationsschritte
Kupfer	µm tiefe Löcher durch Beschaffenheit des Materials	Reinigung, Schleifen und Polieren der Metalloberflächen mit Pasten der Körnung 3 µm bis 0.1 µm
Nickel 99.99 %	100 nm	
VGA Stahl		
Gold 999.9		
Natriumborosilicatglas (Deckglas)	17-19 nm	Reinigung, Leitfähigkeitsschicht durch aufdampfen von Pt/Au

## Aufdampfen auf Deckgläser

Die Oberflächen reiner Metallelektroden können auf eine minimale Rauigkeit von 100 nm poliert werden. Da die zu deponierenden Schichten selbst allerdings nur wenige hundert Nanometer dick sind und sich die Rauigkeit das Aufwuchsverhalten der Polymere auswirkt, wird im Laufe der Arbeit auf glatte Natriumborosilicatgläser zurückgegriffen. Die Rauigkeit des jeweiligen Substrats ist Tabelle 2 zu entnehmen. Um eine leitfähige Schicht auf nichtleitende Substrate wie Natriumborosilicatdeckgläsern zu erhalten, werden 30-100 nm dicke Schichten aus Platin bzw. von Platin und Gold aufgedampft. Dazu werden die gereinigten Proben in dem Aufdampfgerät (Baltec SCD 005) im Abstand von 55 mm bzw. 35 mm zum Target (Gold oder Platin) positioniert. Die Kammer wird mehrmals mit 0.05 mbar Argon geflutet (*flushed*). Anschließend wird über eine Aufdampfzeit von 300 s Gold oder Platin auf das Substrat bei einem Probenstrom von 25 mA aufgedampft. Durch den linearen Zusammenhang der Aufdampfzeit und der deponierten Schichtdicke von Platin und Gold ergibt sich für je 300 s Aufdampfzeit eine Dicke von 15-17 nm Gold bzw. 20-25 nm Platin in Abhängigkeit vom Proben-Target-Abstand. Um eine Dicke von 100 nm auf der Substratoberfläche zu generieren sind mehrere Durchgänge je 300 s nötig, da ein einmaliger Aufdampfdurchgang zum Aufplatzen der metallisch leitenden Schichten führt. Für die Rückseite der nichtleitenden Substrate wird der Aufdampfprozess wiederholt. Die Intaktheit der leitenden Schicht wird durch vorsichtiges Ansetzen der Multimeterspitzen an Vorder- und Rückseite überprüft.

## PPX

Die in dieser Arbeit verwendeten PPX-Filme werden gemäß des Gorham-Prozesses (siehe Abschnitt 2.1.1) in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Greiner mit einem SCS Labcoater 2010 hergestellt. Die PPX-Beschichtungen erfolgen in ein bzw. zwei Beschichtungsprozessen auf der kleineren Seite der polierten Metallelektroden. Eine Übersicht, der in der Arbeit verwendeten Proben und Materialien ist im Anhang B vermerkt. Die Rückseite der Metallelektrode wird abgeklebt, um eine Deposition des Polymers dort zu vermeiden und den elektrischen Kontakt zu garantieren. Die abgeklebten Substrate sowie ein Glasobjektträger werden in die Depositionskammer des Labcoaters gelegt. Letzteres soll dabei später als Hilfsmittel zur Dickenbestimmung dienen. Das Edukt, [2.2]Paracyclophan wird in einem Aluminiumschiffchen in den Verdampfungssofen (*vaporizer*) gebracht und bei einem Druck von 1 mbar und einer Temperatur von 583 K innerhalb der ersten beiden Stunden und dann bei 593 K nach zwei Stunden verdampft. Der Dampf wird in die Pyrolysekammer überführt, wo ein Druck von maximal 66 mbar und eine Temperatur von 993 K herrscht. Durch die Pyrolyse entsteht das [1.4]Chinodimethandiradikal, welches sich bei Raumtemperatur auf den Substraten bei einem

Druck von 0.1 mbar abscheidet. Bei dem Prozess handelt es sich um eine spontane Polymerisation, die in einem oberflächenkonformen Film resultiert. Nicht adsorbierte Reaktionsprodukte und nicht zur Reaktion gebrachte Edukte werden in einer Kühlfalle kondensiert. Soll die PPX-Beschichtung in mehreren Schritten erfolgen, wird der Labcoater nach Verbrauch des Edukts für eine Stunde ausgeschaltet und anschließend das Aluminiumschiffchen mit neuem Edukt befüllt und gemäß oben genannter Prozedur erneut verfahren. Für das Verhältnis der Einwaage des Edukts  $x$  in Gramm zu den resultierenden Schichtdicken  $y$  in Nanometer gilt ein linearer Zusammenhang gemäß folgender Gleichung, der aus den untersuchten Proben gemäß einer Kalibrationsgerade (s. Abbildung 23) ermittelt worden ist.

$$d_{\text{PPX, Schicht}} = 667.7 \cdot m_{\text{Edukt}}$$

Gleichung (65)

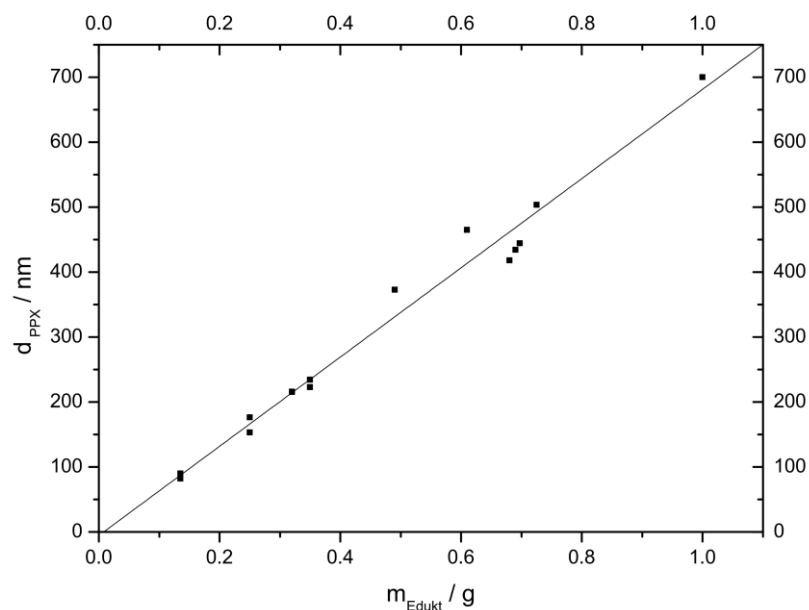


Abbildung 23: Kalibrationsgerade zur Bestimmung des Edukt zu PPX-Schichtdickenverhältnisses.

### **(PAH/PSS)<sub>n</sub>**

Die in der Arbeit verwendeten (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Multilagen werden in der AG Parak durch Herrn Jonas Hühn über die *layer-by-layer* Technik (lbl) hergestellt. Dafür wird das Kupfersubstrat, welches als Rückseitenelektrode dient, mit Mili-Q-Wasser gereinigt. Anschließend erfolgt eine Reinigung in Aceton im Ultraschallbad für 30 min bei Raumtemperatur. Das gereinigte Substrat wird nun zuerst bei einer Temperatur von 373 K für 15 min in eine 3%ige

Wasserstoffperoxidlösung (Roth) getaucht und anschließend in eine 7 molare Salpetersäure für 1 min, um die Oxidschicht an der Kupferoberfläche zu entfernen. Erneutes Reinigen mit Milli-Q-Wasser und Ethanol schließt die Reinigungsschritte ab. Das Substrat wird infolgedessen unter Stickstoffatmosphäre getrocknet. Für die Funktionalisierung der Kupferoberfläche, wird die Elektrode in eine wässrige 3-Mercaptopropionsäurelösung (Sigma-Aldrich) eingetaucht und danach mit Mili-Q-Wasser abgewaschen. Die Thiolgruppe der 3-Mercaptopropionsäure (0.875 ml in 100 ml  $H_2O$ ) bindet sich an die Oberfläche des Kupfersubstrats, das Carboxylat ruft eine negative Ladung der Oberfläche hervor. Die Kupferscheibe wird sodann in eine Lösung von Poly(allylamin-hydrochlorid) (PAH, Sigma Aldrich) für weitere 30 min getaucht. Für die Lösung werden 0.1872 g PAH in 100 ml einer 0.5 molaren NaCl-Lösung aufgelöst. Das überschüssige PAH wird nach 30 min durch Waschung mit Mili-Q-Wasser entfernt. Nun ist die Oberfläche mit PAH funktionalisiert, die Oberflächenladung hat sich somit umgekehrt. Die positiv geladene Kupferscheibe wird sodann in einer wässrigen Poly(sytrol-4-natriumsulfonat)lösung (PSS, Sigma Aldrich) über einen Zeitraum von 30 min belassen. Hierzu werden 0.4124 g PSS in 100 ml einer 0.5 molaren NaCl-Lösung gelöst. Das ungebundene PSS wird durch Waschen mit Mili-Q-Wasser entfernt. Der Eintauchprozess in PAH- und PSS-Lösungen und der dazwischenliegenden Reinigung mittels Mili-Q-Wasser wird solange wiederholt bis die gewünschte Anzahl an Doppellagen erreicht ist. Für die anschließenden Lagen reduziert sich die Eintauchzeit pro Lösung auf 10 min <sup>[167]</sup>.

### 3.5 ToF-SIMS

Die ToF-SIMS Messungen werden an einem modifizierten ToF-SIMS<sup>4</sup> (IONTOF GmbH Münster) durchgeführt. Vor Beginn jeder Messung werden die Proben auf einem *backmount* Probenhalter positioniert (s. Abbildung 24, links). Dabei ist darauf zu achten, dass eine Abmessung der Probe von 13 mm x 13 mm x 10 mm nicht überschritten werden darf. Bei größeren Proben ist auf den *topmount* Probenhalter (s. Abbildung 24, rechts) zurückzugreifen.



Abbildung 24: Backmount Probenhalter (links), topmount Probenhalter (rechts) <sup>[168]</sup>.

Generell gilt für die zu untersuchende Proben, dass sie flach und glatt sind und eine Höhe von 20 mm nicht überschreiten dürfen. Die Probe muss Vakuumstabilität aufweisen, da die Messungen unter reduziertem Druck im Bereich von  $8 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  bis  $3 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$  erfolgen. Über ein Schleusensystem werden die zu untersuchenden Proben von einer Vorkammer mit einem Druck in der Größenordnung von  $10^7 \text{ mbar}$  in die Hauptkammer überführt. Die Messungen erfolgen mit  $\text{Bi}^+$  bzw.  $\text{Bi}_3^+$  (für höhere Kohlenstoffsensitivität) als Primärion im *high current bunched mode* bei einer Energie von 25 keV und einem Ionenstrom von 0.5 pA-1pA. Der Ionenstrom ist gepulst und weist eine Pulsbreite zwischen 6.6 ns und 9.3 ns auf. Als Sputterionenspezies dient  $\text{O}_2^+$  mit einer Energie von 3 keV und einem Ionenstrom im Bereich von 140-240 nA. Zur Vermeidung einer positiven Aufladung der Probenoberfläche während der Messung wird eine Elektronenkanone zugeschaltet. Die zugehörigen Elektronen besitzen eine Energie von 20 eV. Vor jeder Tiefenprofilierung werden 10 Massenspektren zur Kalibration aufgenommen. Für die Kalibration bieten sich Peaks von Ionen und Fragmenten an, die in den Proben vorhanden sind. Da nur an PPX-Filmen Tiefenprofile aufgenommen werden können (verwendete  $(\text{PAH/PSS})_n$ -Filme haben eine zu geringe Dicke) ist in folgender Tabelle ein Überblick über charakteristische Peaks gemäß ihres Massen- zu Ladungsverhältnisses ( $m/z$ ) aufgelistet.

Tabelle 3: Fragmentpeaks zur Durchführung der Massenkalkulation.

$m/z$	Fragment	$m/z$	Fragment
1.0078	$\text{H}^+$	58.6934	$\text{Ni}^+$
12.0107	$\text{C}^+$	63.546	$\text{Cu}^+$
27.9731	$\text{Si}^+$	84.9118	$\text{Rb}^+$
38.9630	$\text{K}^+$	132.9054	$\text{Cs}^+$
55.845	$\text{Fe}^+$	194.9327	$\text{Au}^+$

Die Tiefenprofile werden nach der Kalibration im *non-interlaced mode* aufgenommen. Der Sputterkrater beträgt dabei  $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ , der Primärionenanalysestrahl rastert hingegen nur einen Bereich von  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  in der Mitte des Sputterkraters ab, um Kraterkanteneffekte zu vermeiden. Im *non-interlaced mode* erfolgt ein konsekutiver Messprozess mit 1-1.5 s Sputterzeit unter Materialabtrag und einer anschließenden Pause von 0.5 s nach der Massenspektren aufgenommen werden. Um das Tiefenprofil zu erhalten, muss die Auswertung der Messung im Programm SurfaceLab 6.1 und 6.5 (IONTOF GmbH Münster) durchgeführt werden. Das Auswertungsprogramm besteht aus drei Ebenen, dem Massenspektrum, dem Tiefenprofil und dem bildlichen Darstellungsmodus. Da das



Auswertungsprogramm während der Messung geöffnet ist und die Tiefenprofilierung online mitverfolgt werden kann, wird das Ende der Messung visuell bestimmt. Dies erfolgt in allen Messungen, wenn ein konstanter Wert der Intensität des Substratsignals vorhanden ist (Metall der Rückseitenelektrode oder Glassubstrat).

### 3.6 REM

Zur Visualisierung der Topographie der PPX-Oberflächen werden Aufnahmen an einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM, Joel JSM-7500 F) durchgeführt. Dafür wird im Vorfeld eine 2-3 nm dicke leitfähige Platinschicht innerhalb von 90 s aufgedampft. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls beträgt bei den durchgeführten Messungen 2 kV respektive 5 kV. Mit einem variierenden Arbeitsabstand von 2 mm bis 22 mm (WD, *engl. working distance*) können bis zu 100'000 fache Vergrößerung der Oberflächen abgebildet werden. Die Detektion von Sekundärelektronen liefert Information über die Oberflächenbeschaffenheit.

### 3.7 Dektak

Das Sloan Dektak3ST der Firma Veeco Instruments dient zur Dickenbestimmung der PPX-Filme sowie zur Kratertiefenbestimmung nach ToF-SIMS Messungen. Zur Dickenbestimmung der PPX-Filme dient ein Glasträger, der mit in die Probenkammer gelegt wird, als Referenzprobe zur tatsächlichen Dicke, die von dem verwendeten Substrat abhängig ist (s. Abschnitt 2.1.1). Durch Einritzen mit einem Skalpell in den Polymerfilm kann durch anschließendes Messen der Topographie mit der metallischen Spitze des Dektak die Filmdicke ermittelt werden. Zur Bestimmung der Schichtdicke wird über 5 Messungen gemittelt, die an unterschiedlichen Stellen des Schnitts im Polymerfilm durchgeführt werden. Da das Polyparaxylol auf unterschiedlichen Substraten verschiedene Wachstumsraten aufweist <sup>[48]</sup>, kann beim Vergleich von PPX-Filmen auf unterschiedlichen Substraten nicht auf die Dickenbestimmung an einer Referenzprobe auf einem Glassubstrat zurückgegriffen werden. In diesen Fällen wird eine Vermessung der Kratertiefen nach den ToF-SIMS-Messungen mittels des Dektaks durchgeführt. Dem Autor ist dabei bewusst, dass beim ToF-SIMS die Sputterzeiten materialabhängig sind und dadurch das Verfahren der PPX-Filmdickenbestimmung über eine Dektak-Messung fehlerhaft sein kann.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sollen die relevanten Messergebnisse aus BIIT-, ToF-SIMS-Messungen und SEM-Aufnahmen der untersuchten Polymerfilme dargestellt und diskutiert werden. Dabei ist grundsätzlich zwischen zwei unterschiedlichen Polymerfilmen zu unterscheiden, den Polymerelektrolytmultilagen  $(\text{PAH/PSS})_n$  und dem thermoplastischen Polymer PPX. Die Ergebnisse der PEM-Filme  $(\text{PAH/PSS})_n$  beinhalten dicken- und temperaturabhängige Studien zum Ionentransport. Bei den PPX-Filmen liegt das Augenmerk auf strukturellen Eigenschaften der Membran und deren Einfluss auf die Strom-Zeit-Abhängigkeit, die Strom-Spannungs-Charakteristik (beides via BIIT) und die Ionenverteilung innerhalb des Polymerfilms (ToF-SIMS-Messungen). Durch die Variation der Beschichtungszahl beim CVD-Prozess und des verwendeten Substrats (Edelstahl, Nickel, Kupfer, Gold, Platin/Glas) sollen dabei gezielt strukturelle Unterschiede generiert und untersucht werden. Zum einfacheren Lesen werden die untersuchten Systeme im Folgenden mit  $M^+ @ \text{PPX} | \text{Me} | \text{Substrat}$  abgekürzt.  $M^+$  steht dabei für das eingestrahlte Alkaliion, Me für das Material der verwendeten Rückseitenelektrode und die Art des Substrats wird separat benannt, soweit es sich bei der Rückseitenelektrode um eine dünne aufgedampfte Metallschicht handelt.

### 4.1 PPX-Filme

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten PPX-Filme wurden durch den Gorham-Prozess auf gereinigten metallischen Substraten deponiert. Die Untersuchung der Membranen in den BIIT Experimenten erfolgt im Vakuum in der unter Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Apparatur. In den Experimenten wird der an der Rückseite detektierte Ionenstrom  $I_{\text{det}}$  als Funktion der Zeit und als Funktion der eingestellten kinetischen Energie der Ionen erfasst. Durch Bewegung des Probenhalters kann abwechselnd zwischen der zu untersuchenden Probe und einer blanken Kupferelektrode der Strom bzw. Referenzstrom gemessen werden. Durch die Erfassung der Höhe des Referenzstroms  $I_{\text{blind}}$  für jeden einzelnen Spannungswert  $U_{\text{rep}}$  wird garantiert, dass der Ionenstrom groß genug ist, um das Oberflächenpotential auf die Repellerspannung  $U_{\text{rep}}$  aufzuladen. Gemäß der bestrahlten Flächen mit einem Radius von 4 mm beträgt der minimal nötige Blindstrom ca. 0.5 nA. Während einer Messung wird darauf geachtet, dass der Referenzstrom einen konstanten Wert für alle Repellerspannungen aufweist, um ähnliche Emissionseigenschaften der Ionen zu gewährleisten. Die Messungen wurden im Spannungsbereich von 5 V bis 30 V durchgeführt mit einer Temperierung der Probe auf 343 K

über eine PID-Regelung, soweit nichts anderes vermerkt ist. Eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Proben befindet sich in Anhang B.

#### **4.1.1 Weiterentwicklung der Apparatur**

Ausgangspunkt dieser Arbeit war ein einteiliges Stabsystem, welches die Ionenoptik und die Detektorseite enthielt. Dadurch war keine thermische Abschirmung der Emitterseite von der Detektorseite gewährleistet, was zu einer Limitierung des Messbereichs führte. Die Temperaturregelung der Probe erfolgte über die Variation der Emittertemperatur. Innerhalb von mehreren Baustufen wurde das System optimiert. In der ersten Ausbaustufe wurde der Abstand zwischen der letzten Linse zur Fokussierung des Ionenstrahls und der Detektorseite vergrößert, um die Temperaturübertragung des Emitters auf die Detektorseite zu verringern und zu gewährleisten, dass unterhalb der Glasübergangstemperatur des PPX gemessen wird. Um sicherzustellen, dass ein wohl definierter Ionenstrahl die Detektorseite erreicht, wurden Simulationen mit SIMION (s. Anhang C) durchgeführt. Da der Ionenstrom zwar wohldefiniert auf die Detektorseite traf, aber eine Vergrößerung des Abstands der Apertur zur Detektorplatte um 90 mm keine merkliche Verbesserung der Temperaturentkopplung lieferte, wurde auf ein zweiteiliges System zurückgegriffen, welches sich in den Glasapparaturen bereits etabliert hat (konzipiert von Herrn Dipl.-Ing. Andreas Schlemmer und Herrn Dr. Martin Schäfer, siehe dazu Abschnitt 3.2 und 3.3.1). Es besteht aus dem Emitter und der Ionenoptik einerseits und der Apertur mit beweglichem Probenhalter andererseits.

Auf der Detektorseite wurden die Proben den Maßen des Probenträgers angepasst, sodass 3 Proben gleichzeitig in der Probenkammer sein können. Die 3 Probenpositionen und die Proben umgebende Maske (s. Abschnitt 3.3.1) können über ein USB-Modul simultan ausgelesen werden. Um die homogene Ausleuchtung der reduzierten Probenfläche garantieren zu können, wurden erneut SIMION Simulationen durchgeführt (siehe Anhang C). Die Temperierung der Proben erfolgt über die Kopplung eines Pt-100 Sensors mit einer MINCO-Heizfolie und einem PID-Regler (Eurotherm 3216). Dadurch kann die Unsicherheit der aktuellen Probentemperatur <sup>[11]</sup> auf einen Wert von  $\pm 0.1$  K verringert werden. Die Flächenunsicherheit<sup>[169]</sup>, welche durch eine herstellungsbedingte Entgratung der Aperturöffnung (s. gestrichelte Linie in Abbildung 25) gegeben ist, lies sich durch geschickte Wahl des Aperturdurchmessers und des Probendurchmessers auf etwa 5 % minimieren. Die Aperturöffnung weist einen Durchmesser von 20 mm auf, wohingegen die gesamte zu bestrahlenden Probenoberfläche einen Radius von 4 mm besitzt. Der fokussierte Ionenstrahl trifft unabhängig von dem Art der Entgratung auf die komplette Probenoberfläche und Teile der oberen Platinenschicht (Maske). Eine homogene

Ausleuchtung der gesamten Probenoberfläche ist damit unter Berücksichtigung des gaußförmigen Strahlprofils <sup>[116]</sup> gewährleistet.

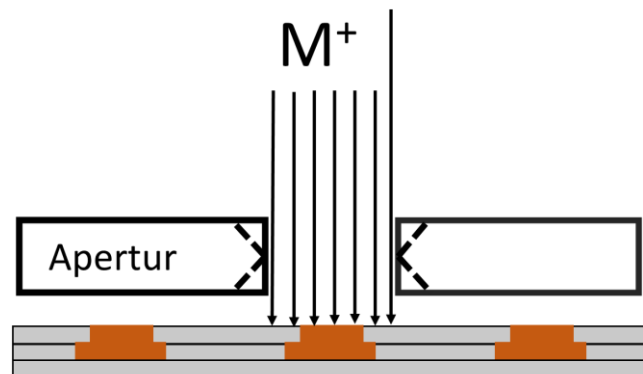


Abbildung 25: Schematische Darstellung der homogenen Ausleuchtung der Probe durch den Ionenstrahl.

#### 4.1.2 Ergebnisse aus den Strom-Zeit-Kurven via BIIT

Für jede einzelne kinetische Energie respektive Repellerspannung wird der detektierte Rückseitenstrom  $I_{\text{det}}$  als Funktion der verstrichenen Zeit aufgezeichnet. Der Verlauf des detektierten Rückseitenstroms als Funktion der Zeit lässt sich durch das Schaltbild gemäß Abbildung 26 vereinfacht für einen idealen Festkörper beschreiben <sup>[170]</sup>. Durch die Deponierung der einfach positiv geladenen Alkaliionen auf der Probenoberfläche wird ein positives Potential generiert, also eine Seite des Plattenkondensators aufgeladen. Zur Kompensation des Ladungsüberschusses fließen Elektronen zur anderen Kondensatorplatte (Rückseitenelektrode), ein erhöhter Ionenstrom wird somit zu Beginn jeder Messung detektiert. Mit zunehmender Ladungskompensation fällt der kapazitive Strom  $I_c$  immer weiter ab, bis sich schließlich ein konstanter Stromwert  $I_{\text{det}}$  ergibt. Er besteht hauptsächlich aus dem resistiven Stromanteil  $I_R$ , der über den Widerstand  $R$  des PPX-Films abfällt. Dieser Zustand wird als *steady state* Zustand bezeichnet. Es werden genauso viele Ionen an der Oberfläche deponiert, wie an der Rückseite neutralisiert werden. Dieser Zustand gilt auch als Abbruchkriterium der Messung. So sich die letzten 2000 Werte von den vorigen Werten nicht mehr signifikant unterscheiden, wird die Messung beendet und der gemittelte Wert als detektierter Ionenstrom für die jeweilige Repellerspannung notiert.

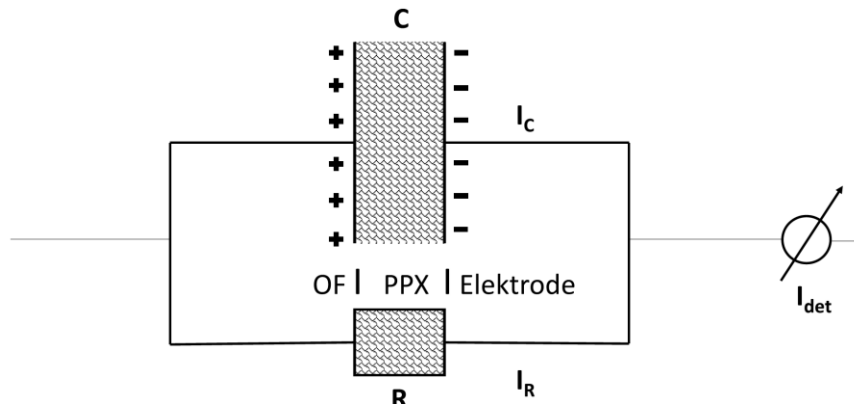


Abbildung 26: RC-Glied zur Erklärung des Strom-Zeit-Verlaufs von PPX-Filmen im BIIT Experiment.

Der detektierte Ionenstrom  $I_{\text{det}}$  setzt sich somit aus der Summe aus resistivem Strom  $I_R$  und kapazitivem Strom  $I_C$  zusammen. Der kapazitive Strom kann zeitabhängig durch Gleichung (66) beschrieben werden.

$$I_C = I_{\text{max}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Gleichung (66)}$$

$I_{\text{max}}$  beschreibt dabei den maximalen Strom zu Beginn der Aufladung des Kondensators, die Zeitkonstante  $\tau$  beschreibt die notwendige Zeitdauer des Abklingens des kapazitiven Stroms auf  $\frac{1}{e} I_{\text{max}}$ . Die Zeitkonstante ist das Produkt aus der Kapazität  $C$  und dem Widerstand  $R$  nach Gleichung (67).

$$\tau = RC \quad \text{Gleichung (67)}$$

Zur genauen Nachbildung des Messaufbaus als Modell sind drei dieser RC-Glieder in Reihe notwendig sowie ein Widerstand  $R$ , der den Widerstand des Drahts beschreibt, über den der detektierte Ionenstrom erfasst wird. Zusätzlich zum *bulk* des PPX-Films müssen die beiden Grenzflächen Oberfläche|PPX und PPX|Elektrode betrachtet werden, da dort unterschiedliche Kapazitäten<sup>[170]</sup> und Widerstände vorliegen und die Strom-Zeit-Charakteristik damit beeinflussen. Zur Vereinfachung wird sich die Diskussion auf das RC-Glied des *bulks* und der Grenzfläche PPX|Elektrode beschränken<sup>[170]</sup>. Wie sich in den folgenden Abschnitten zeigen wird, kann entweder die Dominanz der Zeitkonstante des PPX-Films oder jene der Grenzfläche für die untersuchten Proben festgestellt werden.

## Strukturabhängige Strom-Zeit-Kurven

In Abbildung 27 sind zwei grundsätzlich unterschiedliche Strom-Zeit-Verläufe für  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Pt}|\text{Glas}$  bei einer Repellerspannung von 10 V dargestellt. Die Zeitkonstanten werden durch eine Approximation der Strom-Zeit-Kurven nach Gleichung (66) erhalten. Bei der linken Kurve beträgt die Zeitkonstante  $\tau=80$  s, bei der rechten Kurve  $\tau=24$  h. Gründe hierfür sind strukturelle Unterschiede der PPX-Filme, die in unterschiedlichen Zeitcharakteristika resultieren. Sind viele durchgehende Korngrenzen, die sogenannten NIPs (engl. *non-intermittent pathways*), im PPX-Film vorhanden (siehe Abbildung 27, rechts), so ist eine langsame Zeitcharakteristik ersichtlich. Sind hingegen wenige oder keine NIPs im Film präsent, so ergibt sich eine schnelle Zeitcharakteristik (siehe Abbildung 27, links).

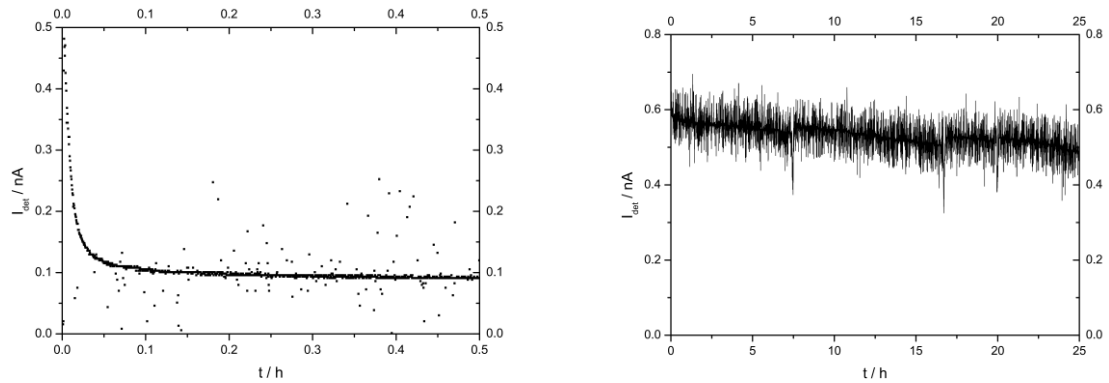


Abbildung 27: Strom-Zeit-Kurve zweier PPX-Filme bei 10 V ohne NIPs im Film (links dargestellt) und mit NIPs im Film (rechts dargestellt).

Zur Modellierung vom *bulk* und der Grenzfläche  $\text{PPX}|\text{Elektrode}$  wird ein Ersatzschaltbild bestehend aus zwei RC-Gliedern in Reihe herangezogen (analog zu Abbildung 26). Im Falle eines schnellen Abklingens der Strom-Zeit-Kurve wird eine Dominanz der Kapazität des PPX-Films angenommen und die Grenzfläche ist zu vernachlässigen, da  $C_{\text{GF}} \gg C_{\text{bulk}}$ . Der Kondensator der Grenzfläche ist somit kaum geladen auf kurzen Zeitskalen, das RC-Glied weist effektiv einen Kurzschluss auf. Sind hingegen NIPs im Film vorhanden und es wird ein langer Zeitraum erfasst, so dominiert die Kapazität der Grenzfläche  $C_{\text{GF}}$  die Strom-Zeit-Charakteristik. Der *bulk* Kondensator  $C_{\text{bulk}}$  ist nach längeren Zeiten vollständig geladen, der Ladungsträgertransport erfolgt nur noch durch den *bulk* Widerstand. Zur Bestätigung dieser Annahme, kann unter Zuhilfenahme von Gleichung (59) und Gleichung (67) und unter Kenntnis der Schichtdicke  $d$  die jeweilige Zeitkonstante ermittelt und mit den Werten aus den Kurven in Abbildung 27 verglichen werden.

Der Wert der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  liegt für PPX bei 2.65 und die Fläche des Plattenkondensators A beträgt  $0.503 \text{ cm}^2$ , was der bestrahlten Fläche entspricht. Für den Film mit NIPs dominiert die Grenzfläche das Modell. An der Grenzfläche entstehen durch die Ausbildung von Polarisationsprozessen Doppelschichten in der Größe von  $3 \text{ \AA}$  <sup>[171],[172],[173]</sup>. Die Kapazität  $C_{GF}$  berechnet sich damit zu  $3.85 \text{ }\mu\text{F}$ . Unter Einbeziehung des Widerstands  $R_{bulk} = 2 \cdot 10^{10} \Omega$  ergibt sich mit Gleichung (61) und Gleichung (69) ein Wert der Zeitkonstante von 22 h, was in guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert ist. Für den *bulk* dominierten Fall ohne NIPs mit einer Filmdicke von 150 nm ergibt sich eine Kapazität  $C_{bulk} = 7.71 \text{ nF}$ . Mit dem lokalen Widerstand  $R_{bulk} = 1.04 \cdot 10^{11} \Omega$  ergibt sich eine Zeitkonstante  $\tau = 800 \text{ s}$ . Dies ist eine Abweichung um einen Faktor 10 im Vergleich zum experimentell ermittelten Wert. Dabei muss beachtet werden, dass der  $R_{bulk}$  als Widerstand gewählt wurde. Denkbar ist aber, dass statt  $R_{bulk}$  der Widerstand der Grenzfläche bedacht werden müsste, dieser jedoch nicht bekannt ist. Zudem können sich durch den Ioneneintrag sowohl der Wert der Dielektrizitätskonstante für PPX, als auch die Dicke des PPX-Films ändern. Durch das Einbringen von Ladungsträgern sollte sich der Wert der Dielektrizitätskonstante zu höheren Werten verändern. Ein weiterer Punkt könnte die quadratische Abhängigkeit des Ionenstroms von der eingestellten Repellerspannung sein, die eine Anpassung des Modells für zukünftige Messungen erforderlich macht. Dies ist Gegenstand aktueller Forschung.

### **Eingetragene Ladungsmengen für Probe mit und ohne NIPs**

Zur Betrachtung der eingetragenen Ladungsmengen des Langzeitbombardements von  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Pt}|\text{Glas}$  wurde über sämtliche Strom-Zeit-Kurven der einzelnen Repellerspannungen integriert. Die eingetragene Ladungsmenge ist für einen PPX-Film ohne NIPs trotz längerem Bombardement um einen Faktor 3.44 niedriger als für den PPX-Film mit NIPs, obwohl die Bombardementzeit fast doppelt so lange ist. Ein Grund hierfür kann in der Präsenz von NIPs liegen, die den Transport der Cäsiumionen erleichtern. Aus der eingetragenen Ladungsmenge Q konnte mithilfe der Elementarladung e, des molaren Volumens  $V_m$  von Cäsium und unter Kenntnis der bestrahlten Fläche A die Dicke d der ausgebildeten Cäsium-Interphase berechnet werden (siehe Anhang D). Die berechneten Dicken sind in Tabelle 4 dargestellt und liegen im Bereich weniger Nanometer.

Tabelle 4: Eingetragene Ladungsmenge, berechnete Dicke der Cs<sup>+</sup>-Interphase und Bestrahlungsdauer t.

	Cs <sup>+</sup> @PPX Pt Glas, (D04) k. NIPs	Cs <sup>+</sup> @PPX Pt Glas, (D05) NIPs
Zeitdauer t/d	13	7
Eingetragene Ladungsmenge Q/mC	0.074	0.256
Berechnete Dicke d/nm	1.09	3.75

### Kapazitive und resistive Anteile der eingetragenen Ladungsmenge in Abhängigkeit von der Repellerspannung

Die gesamt eingetragene Ladungsmenge Q für das Langzeitbombardement von Cs<sup>+</sup>@PPX|Pt|Glas mit und ohne NIPs lässt sich in einen kapazitiven und einen resistiven, materialabhängigen Anteil aufteilen. Die jeweiligen Anteile sind in Abbildung 28 für einen Zeitraum von 0.4 h dargestellt. Der resistive Anteil ist dabei das Integral des Wertes des *steady state* Ionenstroms über die gesamte Messzeit und ist in grau schraffiert dargestellt. Der kapazitive Anteil ist die Differenz der gesamten eingetragenen Ladungsmenge in Form der Integration der Strom-Zeit-Kurve über die gesamte Messdauer abzüglich des resistiven Anteils.

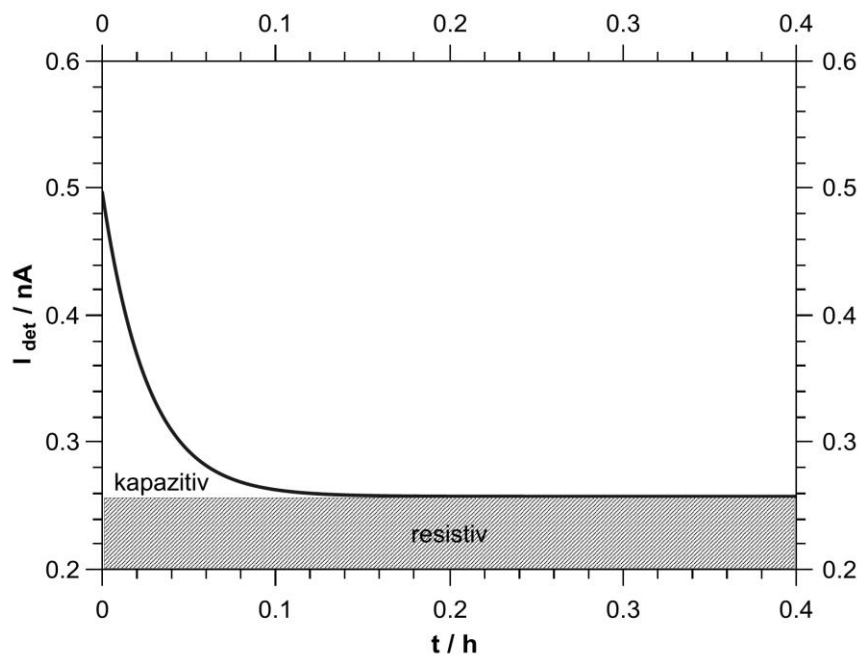


Abbildung 28: Resistiver und kapazitiver Anteil der eingetragenen Ladungsmenge.

Werden die Strom-Zeit-Kurven aller Repellerspannungen für einen PPX-Film mit und ohne NIPs betrachtet, so sind innerhalb eines PPX-Films für die einzelnen Repellerspannungen unterschiedliche Trends zu erkennen. In Abbildung 29 sind die Strom-Zeit-Kurven eines PPX-



Films mit NIPs im Bereich von 5 V bis 20 V gezeigt. Bei 5 V und 10 V sind die kapazitiven Anteile der eingetragenen Ladungsmenge zu Beginn der Messung mit Werten von  $5.3 \mu\text{C}$  bzw.  $3.7 \mu\text{C}$  relativ hoch, nehmen jedoch mit zunehmender Repellerspannung auf etwa  $1 \mu\text{C}$  ab. Der resistive Anteil nimmt hingegen von  $21 \mu\text{C}$  auf  $70 \mu\text{C}$  zu (s. Anhang E).

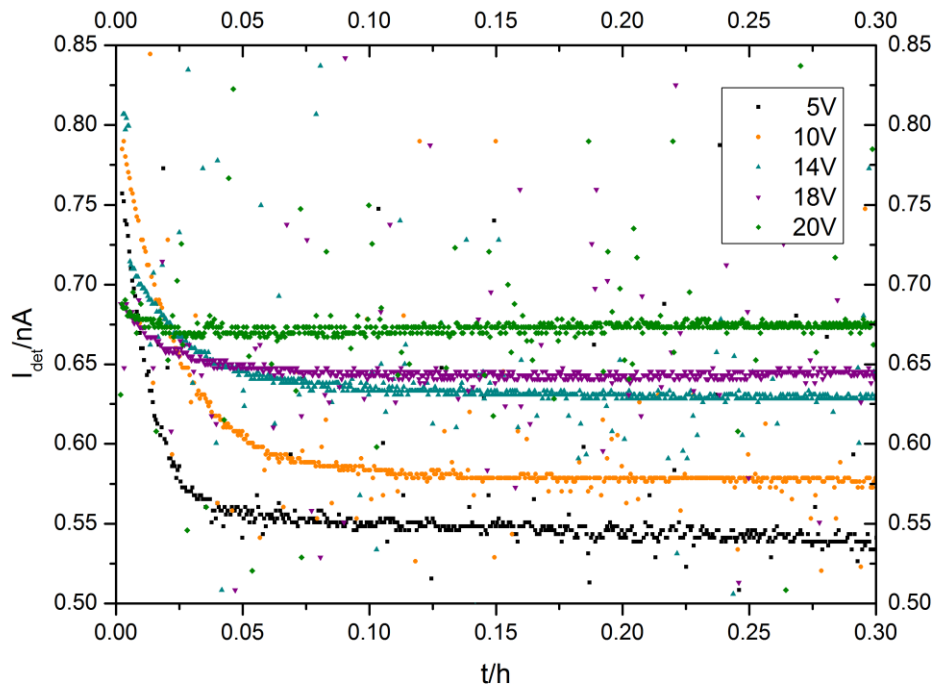


Abbildung 29: Strom-Zeit-Kurven der Repellerspannungen von 5 V-20 V eines PPX-Films mit NIPs.

Für einen PPX-Film ohne NIPs im Messbereich von 8 V bis 18 V ergibt sich hingegen eine Zunahme des kapazitiven Anteils der eingetragenen Ladungsmenge mit zunehmender Repellerspannung von  $0.2 \mu\text{C}$  auf  $0.4 \mu\text{C}$ , sowie eine Zunahme des resistiven Anteils von  $3 \mu\text{C}$  auf  $12 \mu\text{C}$  (s. Anhang F). Der Trend ist in Abbildung 30 ersichtlich. Die Strom-Zeit-Kurve bei 8 V schneidet die Strom-Zeit-Kurven von 10 V und 12 V und weist einen leicht veränderten Kurvenverlauf auf. Diese Messung wurde zeitlich vor den anderen durchgeführt, so dass der PPX-Film zu diesem Zeitpunkt noch keine Ladungsträger besitzt. Alle anderen Messungen finden dann an bereits bombardierten Proben statt.

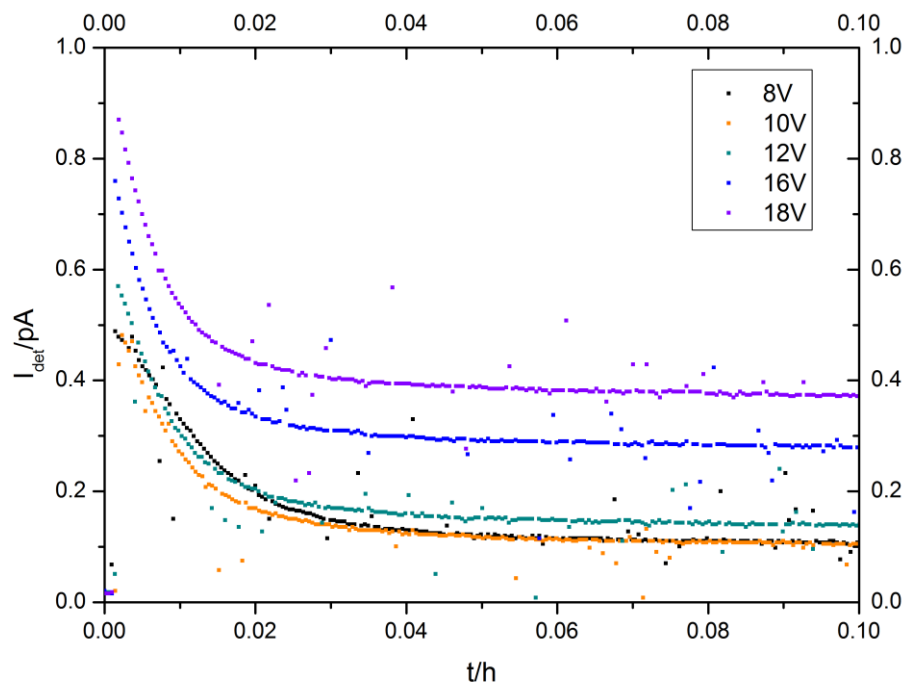


Abbildung 30: Strom-Zeit-Kurven der Repellerspannungen von 5 V-20 V eines PPX-Films ohne NIPs.

Für Strom-Zeit-Kurven mit und ohne NIPs lässt sich somit ein Gesamtanstieg der eingetragenen Ladungsmenge mit zunehmender Repellerspannung verzeichnen, sowie eine Zunahme des resistiven, materialabhängigen Anteils an der Ladungsmenge. Für den PPX-Film mit NIPs ergibt sich eine Abnahme des kapazitiven Anteils der eingetragenen Ladungsmenge mit ansteigender Repellerspannung, für den PPX-Film ohne NIPs ergibt sich genau das entgegengesetzte Verhalten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass für einen NIPs dominierten PPX-Film das Modell des Plattenkondensators nicht mehr eingeschränkt zutrifft.

### Veränderung der Strom-Zeit-Kurve durch Wechsel des Materials der Rückseitenelektrode

Um zu überprüfen, ob das Material der Rückseite einen Einfluss auf die Strom-Zeit-Charakteristik ausübt, wurden im Laufe der Arbeit Messungen von PPX-Filmen auf Kupfer-, Nickel-, Platin-, Edelstahl- und Goldelektroden durchgeführt (siehe Abbildung 31). Die Strom-Zeit-Kurven einzelner Messungen sollen in den folgenden Unterkapiteln diskutiert werden.

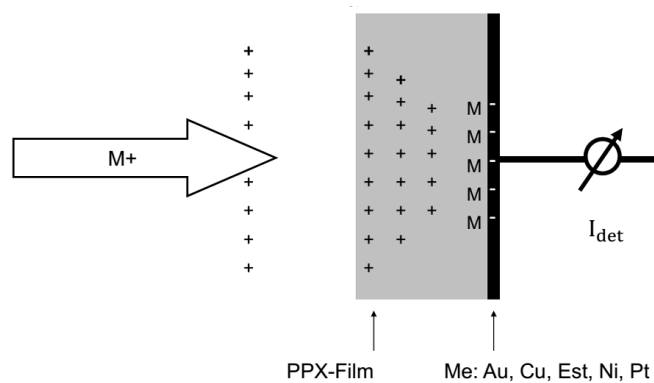


Abbildung 31: Schematische Darstellung des BIIT-Bombardements mit dem Alkaliion  $M^+$  auf einen PPX-Film auf unterschiedlichen metallischen Rückseitelektroden Me.

### Nickel als Rückseitelektrode

Bei der Verwendung von Nickel als Substrat zeigen die Strom-Zeit-Kurven des PPX-Films mit NIPs ein bei den ersten Spannungswerten bis 14 V langsames Abklingen der Strom-Zeit-Kurve und für den Film ohne NIPs ein schnelles Abklingen auf (s. Abbildung 32), was analog zu der strukturabhängigen Strom-Zeit-Korrelation von PPX auf Platin ist.

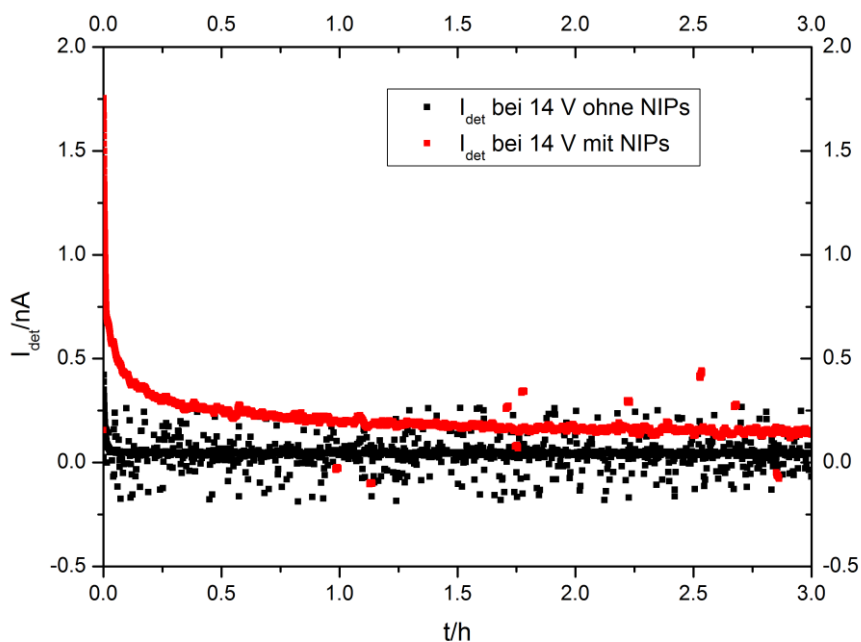


Abbildung 32: Strom-Zeit-Charakteristik eines PPX-Films mit NIPs und ohne NIPs auf Nickelsubstrat.

Nachdem die Probe über einen längeren Zeitraum bei verschiedenen Spannungen bombardiert worden ist, ergibt sich jedoch ein irreversibler Wechsel in den Strom-Zeit-Kurven. Sowohl der

PPX-Film mit NIPs, als auch der ohne NIPs weisen eine schnelle Strom-Zeit-Charakteristik auf (siehe Abbildung 33). Begründen lässt sich dies durch einen möglichen Wechsel des bevorzugten Transportweges. Die durchgehenden NIPs dienen als eine Art „Autobahn“ für den Ionentransport. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass die Kanäle ab einer gewissen Menge des Ladungseintrags blockiert sind und der darauffolgende Transport durch das *bulk* des PPX-Films stattfindet. Denkbar ist hier auch, dass nur eine geringe Anzahl an NIPs verfügbar ist und nach einem anfänglichen Transport der Ionen durch die NIPs der Transport durch das *bulk* erfolgt. Da Nickel ein sehr unedles Metall ist, kann als weitere Begründung aufgeführt werden, dass der Ionentransport zunehmend zum Erliegen durch Ausbildung einer blockierenden Elektrode für den Ionentransport. Näheres dazu folgt unter Abschnitt 4.1.4.

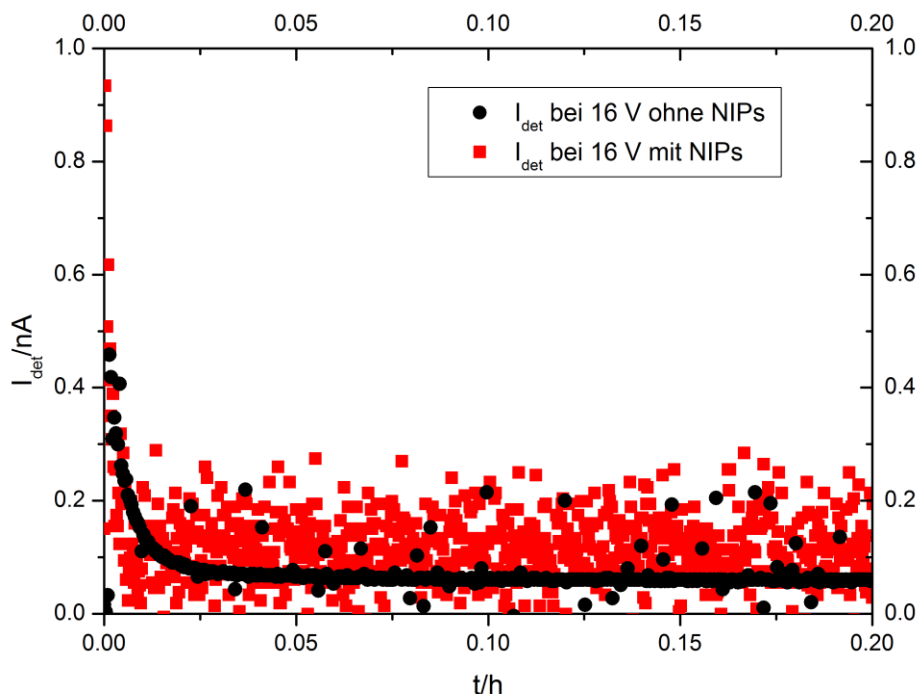


Abbildung 33: Veränderte Strom-Zeit-Charakteristik von PPX auf Nickelsubstrat.

Generell war für die untersuchten PPX-Filme auf Nickelsubstraten die Dominanz der schnellen Strom-Zeit-Charakteristik ersichtlich, was durch das Vorhandensein weniger oder der Abwesenheit von NIPs erklärbar sein könnte. Wie unter Abschnitt 2.1.1 beschrieben worden ist, sind NIPs nur bis zu einer bestimmten Dicke des PPX-Films vorhanden. Da für PPX auf Nickel größere Aufwuchsrate gegeben sind, als bei den Kupfer- und Platinsubstraten <sup>[48]</sup>, entstehen bei gleicher Menge an Edukt dickerer Filme mit kleinerer Anzahl an NIPs.

## Eingetragene Ladungsmengen der Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni

In Tabelle 5 ist das Cäsiumbombardement für zwei PPX-Filme (mit und ohne NIPs) auf einem Nickelsubstrat über eine Zeitdauer von 50 d (PPX-Film mit NIPs) beziehungsweise 25 d (PPX-Film ohne NIPs) zu betrachten. Die eingetragenen Ladungsmengen betragen für den PPX-Film mit NIPs 0.156 mC und 0.036 mC für den PPX-Film ohne NIPs. Es liegt ein Faktor von 4.3 zwischen dem PPX-Film ohne NIPs und dem PPX-Film mit NIPs. Der Grund liegt in der doppelt so langen Bombardementzeit beim PPX-Film mit NIPs und in der Rolle der NIPs, die bei Dominanz des PPX-Films als „Autobahn“ für den Ionentransport fungieren und die eingetragene Ladungsmenge erhöhen.

Aus der eingetragenen Ladungsmenge kann mithilfe der Elementarladung, des molaren Volumens von Cäsium und unter Kenntnis der bestrahlten Fläche A die Dicke der ausgebildeten Cäsium-Interphase berechnet werden (siehe Anhang D). Die berechneten Dicken der Interphase ergeben sich zu 0.5 nm für den PPX-Film ohne NIPs und 2.3 nm für den PPX-Film mit NIPs.

Zum Vergleich werden die eingetragenen Ladungsmengen von Cs<sup>+</sup>@PPX|Pt|Glas (s. Tabelle 4) herangezogen. Trotz der längeren Zeitdauer beider Bombardements von Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni sind die eingetragenen Ladungsmengen für beide Fälle mit 0.156 mC (NIPs) bzw. 0.036 mC (ohne NIPs) nur halb so groß wie das jeweilige Struktur-Pendant für Cs<sup>+</sup>@PPX|Pt|Glas. Sie betragen 0.256 mC für den PPX-Film mit NIPs und 0.074 mC für den PPX-Film ohne NIPs. Ein Grund kann hier einerseits darin liegen, dass der Polymerfilm auf Nickel dicker ist als auf Platin, da Platin eine höhere inhibierende Wirkung auf das PPX-Wachstum hat als Nickel. Die resultierenden Filme sind somit dicker und der detektierte Ionenstrom und damit die eingetragene Ladungsmenge sind nach Gleichungen (21) und (22) geringer. Der andere Grund kann darin liegen, dass bei der Verwendung von Nickel mit zunehmender Zeit scheinbar eine blockierende Elektrode für Ionen ausgebildet wird. Diese hemmt den Ionentransport wodurch weniger Ladung neutralisiert und weniger Strom detektiert wird. Unabhängig vom verwendeten Substrat ergibt sich aber der gleiche Trend für die eingetragene Ladungsmenge und der daraus berechenbaren Dicke in Abhängigkeit von der PPX-Struktur. Für einen PPX-Film mit NIPs wurde grundsätzlich eine höhere Ladungsmenge eingetragen und damit eine dickere Schicht berechnet. Grund hierfür ist die Rolle der NIPs, die bei Dominanz des PPX-Films als „Autobahn“ für den Ionentransport dienen.

Tabelle 5: Parameter des Langzeitbombardements Cs@PPX|Ni mit NIPs (NiS01) und einen ohne NIPs (NiS02) auf Nickelsubstraten.

	<b>Cs@PPX Ni (S01) NIPs</b>	<b>Cs@PPX Ni (S02) k. NIPs</b>
<b>Zeitdauer t/d</b>	50	25
<b>Eingetragene Ladungsmenge Q/mC</b>	0.156	0.0359
<b>Berechnete Dicke d/nm</b>	2.3	0.5

### Vergleich der Strom-Zeit-Kurven bei Verwendung von Platin, Nickel und Edelstahl als Rückseienelektrode

In diesem Abschnitt sollen die Strom-Zeit-Kurven von drei PPX-Filmen auf den unterschiedlichen Substraten Edelstahl (Est), Nickel und Platin diskutiert werden. Die PPX-Filme wurden innerhalb eines Beschichtungsprozesses hergestellt. Die Dicke der Filme wurde über die Kratertiefe nach ToF-SIMS Messungen unter der Annahme einer linearen Sputterratenrate ermittelt. Die Dicke des PPX-Films auf dem Nickelsubstrat beträgt 175 nm, auf dem Edelstahlsubstrat 150 nm und 100 nm auf dem platinieren Glas. Die Strom-Zeit-Kurven sind in Abbildung 34 exemplarisch bei einer Repellerspannung von 16 V dargestellt. Durch die unterschiedlichen Dicken der PPX-Filme und die Abhängigkeit des detektierten Ionenstroms gemäß Gleichung (22) von der Dicke, musste für den Vergleich der drei Strom-Spannungskurven eine Dickenkorrektur vorgenommen werden. Sämtliche Ionenströme wurden wie folgt auf eine die Dicke des PPX-Films auf Platin  $d_{ref} = 100$  nm normiert. Durch den Zusammenhang aus Gleichung (22):

$$I_{det} \propto d_1^{-3} \quad \text{Gleichung (68)}$$

lässt sich für den dickenkorrigierten Ionenstrom  $I_{det, \text{korrigiert}}$  folgende Gleichung formulieren:

$$I_{det, \text{korrigiert}} \propto \frac{1}{d_1^3} \cdot \frac{d_1^3}{d_{ref}^3} \quad \text{Gleichung (69)}$$

Alle drei Kurvenverläufe weisen eine schnelle Zeitcharakteristik auf. Werden gemäß Gleichung (66) die Zeitkonstanten ermittelt, lassen sich dennoch Unterschiede finden. Bei PPX auf dem edlen Metall Platin kann eine Zeitkonstante von 80 s ermittelt werden, das unedlere Metall Nickel hat mit 31 s eine wesentlich kleinere Zeitkonstante  $\tau$  und das Edelstahl als unedelstes Substrat lediglich eine Zeitkonstante von 17 s.

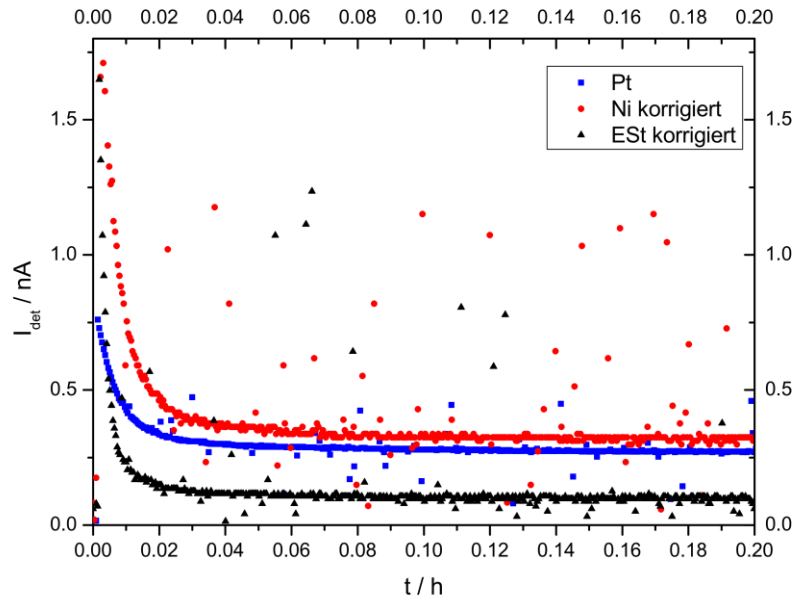


Abbildung 34: Strom-Zeit-Kurven von PPX-Filmen auf unterschiedlichen Metallsubstraten bei 16 V.

Die Zeitkonstanten korrelieren mit der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle. Platin hat als relativ edles Metall das Standardpotential von 1.18 V, Nickel ein leicht negatives Standardpotential von -0.257 V und der Edelstahl (VGA Stahl) mit seinen Hauptkomponenten Eisen und Chrom die negativsten Standardpotentiale im Bereich von -0.037 V bis -0.913 V. Es ergibt sich die Folgerung, umso elektropositiver das Standardpotential(siehe Tabelle 6) ist, desto größer ist die Zeitkonstante.

Tabelle 6: Standardpotential verwendeter Metalle. [1]

Element inklusive Redoxgleichung	Standardpotential $E^0/V$	Element inkl. Redoxgleichung	Standardpotential $E^0/V$
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	1.692	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0.257
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	1.18	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0.744
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	0.521	$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr$	-0.913
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.3419	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.931
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0.153	$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	-2.98
$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.037	$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$	-3.026

Die mathematische Beschreibung der Korrelation der Zeitcharakteristik mit den Standardpotentialen ist bis dato nicht abschließend geklärt. Um zu überprüfen, ob die schnelle Zeitcharakteristik bei allen Repellerspannungen auftritt oder die Überwindung einer

Aktivierungsenergie notwendig ist, wurden im Fall der Nickelrückseitenelektrode Messungen bei sehr kleinen Repellerspannungen durchgeführt. Im Bereich von 2-4 V konnte allerdings keine Veränderung der Strom-Zeit-Charakteristik festgestellt werden. Möglich ist, dass die Aktivierungsenergie im Bereich unter 2 V liegt, was allerdings mit dem Messaufbau für die PPX-Filme nicht zu erfassen war und für zukünftige Messungen modifiziert werden müsste.

### Zeitkorrelierte BIIT-Messungen von $\text{Cs}^+$ @PPX|Au|Pt|Glas

Neben Messungen von PPX-Filmen auf einer Kupfer-, Platin-, Edelstahl- und Nickelelektrode wurde ein 200 nm dicker PPX-Film auf einem vergoldeten Deckglas aufgebracht und untersucht. Platin diente dabei als Trägermaterial für das Anhaften des Goldes und hat wie die Goldschicht eine Dicke von je 100 nm. Der vorliegende PPX-Film ist weder eindeutig von den NIPs noch dem *bulk* dominiert (siehe auch Abschnitt 4.1.3). Die Strom-Zeitcharakteristika für den Spannungsbereich von 5 V bis 22 V sind in Abbildung 35 dargestellt. Die Messung für 5 V zeigt ein deutliches Abweichen in der Form der Ladekurve mit einem scheinbar langsameren Abklingverhalten. Der Grund hierfür liegt in dem erstmaligen Beschuss des PPX-Films mit Ladungsträgern, die langsam in den Film eingetragen werden und ihn modifizieren. Bei den restlichen Repellerspannungen ist jedoch ein schneller Abfall der Ladekurve zu verzeichnen. Dies ist in Übereinstimmung mit einem Bombardement von  $\text{Cs}^+$ @PPX|Pt|Glas ohne NIPs. Über einen Exponential-Fit der Form  $I_{\text{det}} = a + b \cdot \exp(-t/\tau)$  wurden die Kurven angepasst und die Zeitkonstanten ermittelt.

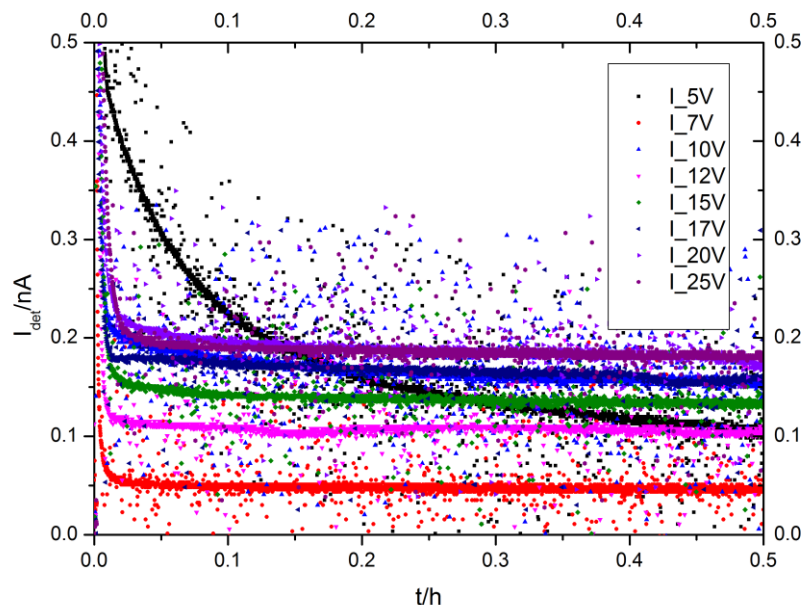


Abbildung 35: Strom-Zeit-Kurven von  $\text{Cs}^+$ @PPX|Au|Pt|Glas.



Die Zeitkonstanten als Funktion der Repellerspannungen sind Abbildung 36 zu entnehmen. Mit zunehmender Repellerspannung ist eine Zunahme der Größe der Zeitkonstante festzustellen. Die Werte der Zeitkonstante erstrecken sich von 5 s bei 5 V bis 19 s bei 22 V. Für die ermittelte Zeitkonstante bei 5 V sei angemerkt, dass die komplette Kurve mit zwei Zeitkonstanten angepasst werden müsste und es sich beim dargestellten Wert um die erste Zeitkonstante handelt. Die mögliche Erklärung der Erhöhung der Zeitkonstante mit zunehmender Repellerspannung lässt sich über Zuhilfenahme der Gleichungen (59) und (67) erklären. Durch den zunehmenden Ioneneintrag sollte eine Erhöhung des Werts der relativen Dielektrizitätskonstante stattfinden. Der Isolator PPX besitzt eine relative Permittivität von 2.65 vor dem Bombardement, beinhaltet durch zunehmenden Ioneneintrag mehr Ladungsträger, wird ergo leitfähiger und der Wert der relativen Dielektrizitätskonstante steigt an (vgl. Gleichung (67)). Dadurch ergibt sich auch eine Erhöhung der Zeitkonstante  $\tau$ . Die Fläche  $A$  in Gleichung (59) wird als konstant angenommen, da von einer homogenen Bestrahlung der Fläche  $A$  ausgegangen wird. Der Beitrag der Dicke  $d$  ist bis dato ungeklärt, da sowohl eine Zunahme der Dicke, als auch eine Abnahme der Dicke durch den Ioneneintrag denkbar ist. Zudem könnte die Erhöhung der relativen Dielektrizitätskonstante durch die Anwesenheit von NIPs im *bulk* verursacht werden, die zunehmend mit gut leitenden Cäsiumionen einer höheren relativen Dielektrizitätskonstante gefüllt sind (siehe auch Anhang G). Das heißt, obwohl die Strom-Zeit-Charakteristik ein schnelles Abklingen zeigt, was einem *bulk* dominierten Transport zugeschrieben worden ist, könnten vereinzelte NIPs zur Erhöhung der Dielektrizitätskonstante und damit zur Erhöhung der Zeitkonstanten  $\tau$  beitragen. Generell wurde eine Zunahme der Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der eingestellten Repellerspannung, abgesehen von  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Au}|\text{Pt}|\text{Glas}$ , bei PPX-Filmen mit NIPs (siehe Anhang G) verzeichnet.

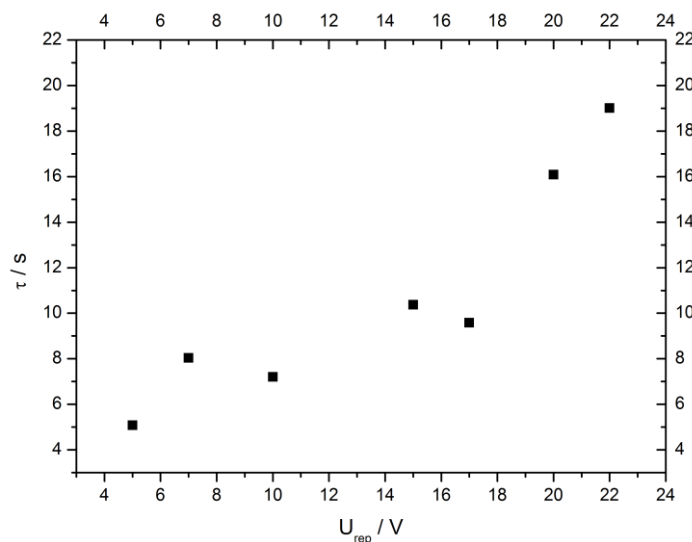


Abbildung 36: Korrelation der Zeitkonstante mit der Repellerspannung von  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Au}|\text{Pt}|\text{Glas}$ .

Neben einem Anstieg der Zeitkonstante mit zunehmender Repellerspannung konnte in dieser Arbeit ein weiterer Trend verzeichnet werden. Lag ein Film ohne NIPs vor (siehe auch Anhang G), so gab es beispielsweise bei Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni ein Abklingen der Zeitkonstante von 109 s bei 8 V auf 33 s bei 16 V. Es ist anzunehmen, dass die relative Dielektrizitätskonstante durch die Abwesenheit der NIPs weniger stark verändert wird. Um die Abnahme der Zeitkonstante erklären zu können, werden erneut die Gleichungen (59) und (67) betrachtet. Erklärbar wäre eine Zunahme der Zeitkonstante durch die zunehmende Dicke des PPX-Films, wie in Abschnitt 4.1.4 gezeigt wird. Auch eine Abnahme des lokalen Widerstands durch den Ioneneintrag in den PPX-Film könnte durch den Zusammenhang  $I_{\text{det}} \propto U_{\text{rep}}^2$  das Absinken der Zeitkonstante erklären. Generell sollte sich bei einem idealen Kondensator (Vakuum statt PPX-Film) die Zeitkonstante nicht in Abhängigkeit der Repellerspannung verändern. Eine Unabhängigkeit der Zeitkonstante von der Repellerspannung konnte auch in einer Vielzahl der Messungen bestätigt werden. Um genauere Aussagen über die absoluten Werte der Zeitkonstanten machen zu können und die beeinflussenden Faktoren für die Abhängigkeit von der Zeitkonstante näher bestimmen zu können sind weitere Experimente geplant.

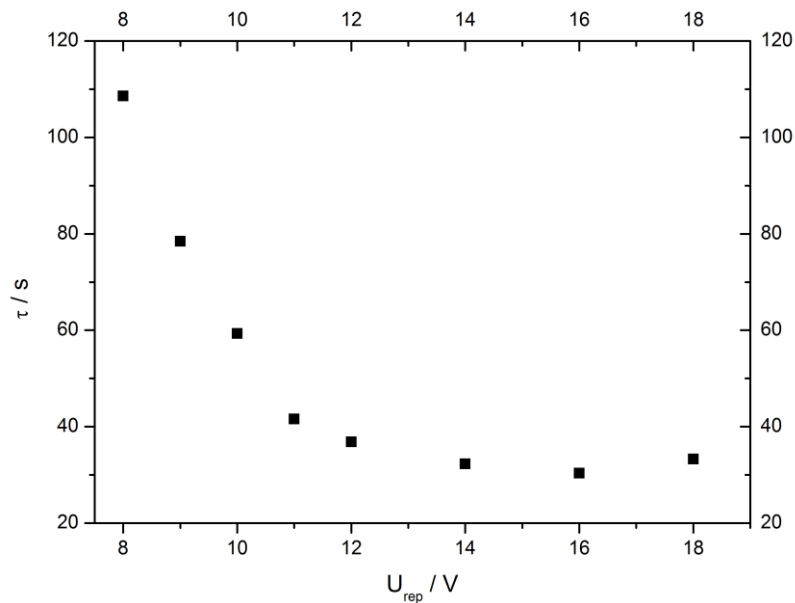


Abbildung 37: Korrelation der Zeitkonstante mit der Repellerspannung von Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni ohne NIPs.

### 4.1.3 Ergebnisse aus den Strom-Spannungs-Kurven via BIIT

In diesem Abschnitt sollen einerseits die Einflüsse von strukturellen Unterschieden innerhalb des PPX-Films auf die Strom-Spannungs-Kurven herausgearbeitet werden. Andererseits sollen die Einflüsse beim Wechsel der Emitterionenspezies und der Rückseitenelektrode diskutiert werden. Die Strom-Spannungs-Kurven können aus den *steady state* Werten der detektierten Ionenströme der BIIT-Messungen in Abhängigkeit von der eingestellten Repellerspannung generiert werden. Dazu wurde über die letzten 2000 erfassten Messwerte gemittelt und mit den vorigen 2000 Messwerten verglichen. Lag die Veränderung des Messwerts innerhalb der 4000 Werte unterhalb von 2.5 pA, so galt der detektierte Ionenstrom als konstant und die Messung für die eingestellte Repellerspannung als beendet.

#### Strukturabhängige Unterschiede der Strom-Spannungs-Kurven

Abhängig von der strukturellen Zusammensetzung des PPX-Films lassen sich neben Unterschieden in den Strom-Zeit-Kurven auch bei den Strom-Spannungs-Kurven verschiedene Trends verzeichnen (s. Abbildung 38). Es ergeben sich lineare Strom-Zeit-Verläufe analog zu ionenleitenden Gläsern [21,22,116], wenn die NIPs vorhanden sind und diese den PPX-Film dominieren (links). Sind keine NIPs vorhanden oder schwer zugänglich sind (rechts), so ergibt sich ein nicht linearer Zusammenhang.

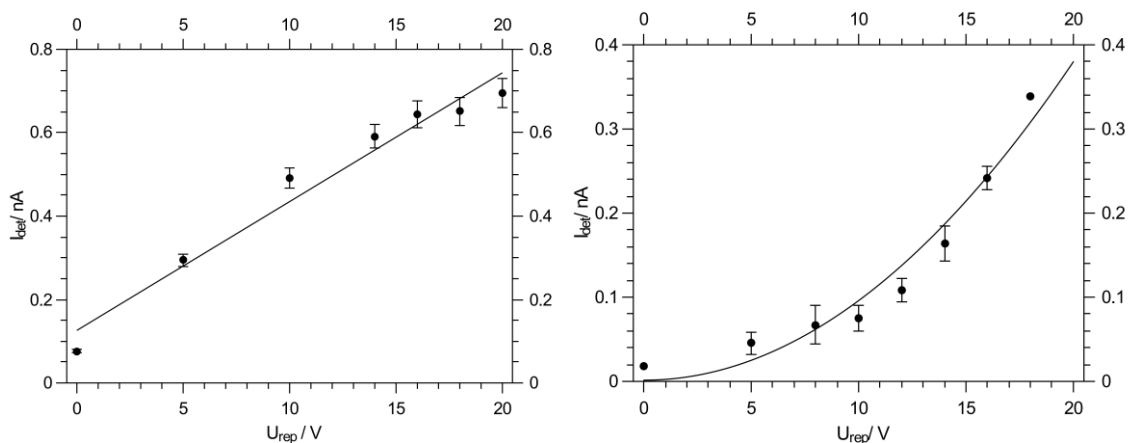


Abbildung 38: Strom-Spannungs-Kurve von Cs<sup>+</sup>@PPX|Pt|Glas in Abhängigkeit von der Struktur des PPX-Films mit NIPs (links) und ohne NIPs (rechts) nach [51].

Die Durchgängigkeit von Poren in PPX ist nach Literaturangaben bis zu einer Dicke von 700 nm gewährleistet [12]. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, dass es bei wesentlich dünneren

PPX-Filmen von etwa 150 nm Dicke Filme mit NIPs und solche ohne NIPs gibt. Die NIPs sind als durchgehende Korngrenzen zu verstehen, die einen alternativen Transportweg der Ionen zum *bulk* Transport darstellen. Da PPX-Beschichtungen als schützende Schichten in der Automobilindustrie und der Ummantelung von Implantaten Anwendung finden, kann das BIIT-Experiment somit als Methode zur Materialprüfung dienen. Dies ist insbesondere unter dem Aspekt interessant, dass die Wahl des Substrats die Aufwachsrate stark beeinflusst <sup>[48]</sup> (s. auch Abschnitt 2.1.1). Die Anzahl der Beschichtungen ist dabei nicht der maßgebende Faktor für strukturelle Unterschiede innerhalb des PPX-Films, sondern vielmehr die resultierende Dicke des PPX-Films. Aus früheren Arbeiten der AG Weitzel sind für deponierte PPX-Filme nahezu ausschließlich quadratische Zusammenhänge zwischen der Spannung und dem detektierten Ionenstrom bekannt <sup>[11],[116]</sup>. Grund hierfür ist die bis dato gewählte Dicke der deponierten PPX-Filme mit mindestens 1 µm Dicke. NIPs sind in solchen Dicken im Allgemeinen nicht mehr existent, wodurch sich der quadratische Zusammenhang der Strom-Spannungs-Kurven ergibt. Die Messkurven wurden gemäß der folgenden Gleichung approximiert und ihre Güte über das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  festgestellt.

$$I_{det} = a + b \cdot U_{rep}^c \quad \text{Gleichung (70)}$$

Die Fitparameter a und b sind dabei variabel, c ist im Falle des linearen Verlaufs 1 und im Falle des nicht linearen Zusammenhangs vorwiegend 2. Für den linearen Fall in Abbildung 38 ergaben sich die Fitparameter  $c=1$ , a mit 0.126 nA und b mit einem Wert von 0.0308 nAV<sup>-1</sup>. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 0.947. Die Gründe für eine Abweichung liegen möglicherweise in einer subtilen Änderung der Leitfähigkeit innerhalb eines NIPs. Da von gewundenen NIPs mit einem bestimmten Maß an Tortuosität ausgegangen wird, ist es möglich, dass durch zunehmenden Ioneneintrag eine leichte Hemmung des Ionentransports in den NIPs hervorgerufen wird. Dies äußert sich in einer Verminderung des detektierten Neutralisationstroms bei den Repellerspannungen von 18 V und 20 V. Der Transportmechanismus erfolgt dabei wie im quadratischen Fall über thermisch aktiviertes *hopping* innerhalb der NIPs <sup>[116]</sup>. Die nicht lineare Messkurve ließ sich über einen quadratischen Fit mit einem Bestimmtheitsmaß von 0.942 anpassen. Die Werte betragen  $1.38 \cdot 10^{-3}$  nA für den Parameter a und  $0.46 \cdot 10^{-4}$  nAV<sup>-2</sup> für den Parameter b <sup>[51]</sup>. Neben dem linearen und dem quadratischen Grenzfall gibt es allerdings auch Messkurven mit unterschiedlichen Anteilen an NIPs und. In diesem Fall wird der PPX-Film weder von den NIPs dominiert, noch vom *bulk* des PPX-Films. Gleichung (70) sollte dadurch zu Gleichung (71) erweitert werden.

$$I_{det} = a + b \cdot U_{rep} + d \cdot U_{rep}^2 \quad \text{Gleichung (71)}$$

Mit den Fitparametern a, b und d sowie einem linearen Anteil um den Beitrag der NIPs zu berücksichtigen und einem quadratischen Anteil zur Beschreibung des *bulk*-Anteils am Ionentransport.

Die Theorie mit den verschiedenen Anteilen von NIPs bzw. deren Zugänglichkeiten innerhalb eines Filmes konnte bereits an freistehenden PPX-Membranen bestätigt werden [11]. Durch gepulste Kaliumionenstrahlen im Energiebereich von 400 eV bis 1600 eV werden die freistehenden PPX-Membranen bombardiert und Flugzeit-Massenspektren nach dem Passieren der Membran aufgezeichnet. Abhängig von der kinetischen Energie des eingestrahnten gepulsten Ionenstrahls ergeben sich zwei Peaks bei unterschiedlichen Flugzeiten, die zwei verschiedenen Transportprozessen zuzuschreiben sind. Die zwei Transportprozesse sind der diffusive und der ballistische Ionentransport durch die PPX-Membran. Letztere wird einem ungehinderten Transport durch NIPs innerhalb des Films zugeschrieben. Der Anteil des ballistischen Transports erhöht sich bei größeren kinetischen Energien, bis zu einer Grenzenenergie, an der ausschließlich ballistischer Transport zu verzeichnen ist. Das Pendant zum ballistischen Transport für deponierte PPX-Membranen könnten die linearen Strom-Spannungs-Kurven sein. Ist bei den freistehenden Membranen die kinetische Energie ausschlaggebend für die Anteile des ballistischen oder diffusiven Transports der Ionen durch die Membran, so ist es bei deponierten Filmen die Anzahl der NIPs. Das heißt die Anzahl der NIPs bestimmt darüber, ob das thermisch aktivierte *hopping* in linearen oder quadratischen Strom-Spannungs-Kurven resultiert.

In vereinzelt Fällen liegt der Wert des Exponenten sogar über 2 (siehe Anhang H). Übersteigt der Exponent den Wert 2, können verschiedene Dinge die Ursache sein. Einerseits ist es möglich, dass die zu bestrahlende Fläche während des Experiments nicht homogen ausgeleuchtet wird [10]. Trotz des verbesserten Aufbaus wird durch das gaußförmige Strahlprofil und Entgratungen der Apertur ein Fehler von 5 % angenommen. Des Weiteren können durch Fremdionen, wie Natrium und Kalium, die innerhalb des Syntheseprozesses eingebracht werden zu erhöhten Werten in den Strom-Spannungs-Kurven führen. Einen weiteren Ansatz zur Erklärung des Abweichens von ganzzahligen Exponenten in Gleichung (70) liefert die in biologischen Systemen vorkommende Elektroporation [174],[175]. Ein Phänomen, bei dem Wirkstoffe oder auch DNS durch spontane, reversible Öffnung von Kanälen unter Einwirkung eines elektrischen Feldes in Zellmembranen eingelagert werden. Die Höhe des elektrischen Feldes beträgt in den Biomembranen bis  $2 \cdot 10^6 \text{ Vm}^{-1}$ . In dieser Arbeit wird ein Feld von bis zu

$5 \cdot 10^7 \text{ Vm}^{-1}$  angelegt. Dadurch ist es möglich, dass ein analoges Phänomen bei den PPX-Membranen auftritt.

Für  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Pt}|\text{Glas}$  (siehe Abbildung 38), ist der detektierte Ionenstrom für den linearen Fall höher als für die quadratische Strom-Spannungs-Kurve. Die NIPs stellen eine Art „Autobahn“ für den Ionentransport dar. Bei dem PPX-Film ohne NIPs, ergibt sich hingegen ein kleinerer Strom mit quadratischem Verlauf gegenüber der eingestellten Repellerspannung. Da keine NIPs vorhanden sind erfolgt der Transport durch das *bulk*. Auffällig ist die große Variation des Offsets der y-Achse in beiden Messungen. Liegt der Wert für den PPX-Film ohne NIPs bei einem Wert von 18 pA, so liegt der Wert für den PPX-Film mit NIPs bei 76 pA. Durch die Verwendung einer dünnen Platinschicht als Rückseitenelektrode, die auf glatten Natriumborosilicat-Deckgläsern ( $R_a=17 \text{ nm}$  bis  $19 \text{ nm}$ ) aufgebracht wurden, werden in diesen Messungen zusätzliche Grenzflächen generiert, die zu einem unterschiedlichen Offset beitragen können. Denkbar ist ein partielles Ablösen der Platinschicht oder eine unterschiedliche Haftung auf den Glassubstraten, die somit unterschiedliche Offsets hervorrufen. Wie in Abbildung 39 ersichtlich ist, kann durch die Wahl einer reinen Metallelektrode (z.B. Kupfer) statt einer deponierten Platinschicht auf Glas das Offset-Problem eliminiert werden. In diesem Fall ist jedoch der Strom des PPX-Films ohne NIPs kleiner als der PPX-Film mit NIPs. Dies lässt schlussfolgern, dass neben der Frage nach der Existenz von NIPs auch die Anzahl derer eine Rolle spielen wird. Die Anzahl der Kanäle zu steuern ist zum momentanen Zeitpunkt allerdings nicht realisierbar. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass reine metallische Substrate bezüglich des Offsets aufgedampften dünnen metallischen Schichten vorzuziehen sind.

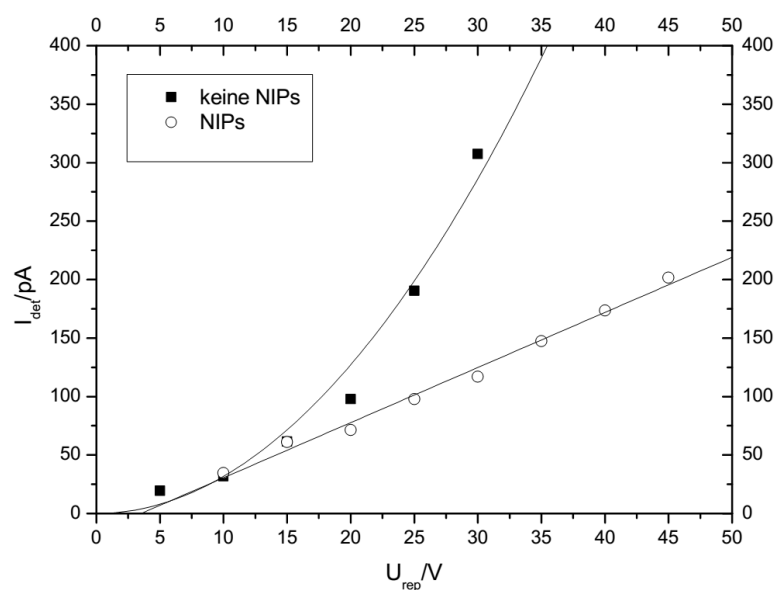


Abbildung 39:: Strom-Spannungs-Kennlinien von  $\text{K}^+@\text{PPX}|\text{Cu}$ .

### Vergleich der Strom-Spannungs-Kurven in Abhängigkeit vom verwendeten Substrat

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Rückseitenelektroden (Me: Edelstahl, Nickel, Platin und Gold) auf die Strom-Spannungs-Kurven beim Bombardement  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Me}$  untersucht werden (siehe Abbildung 40).

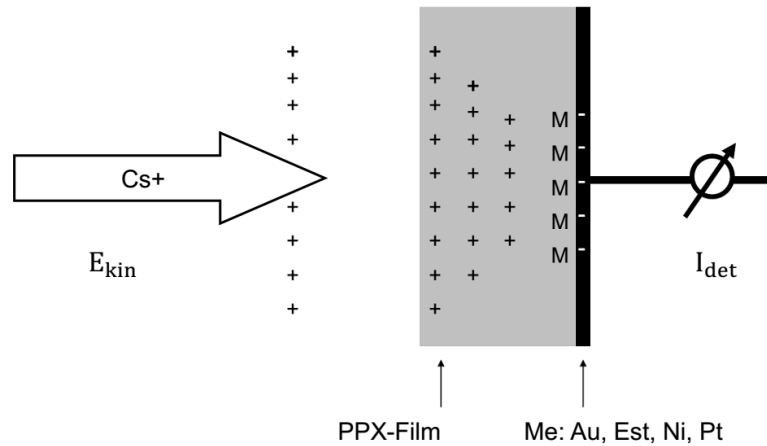


Abbildung 40:  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Me}$  mit  $\text{Me} = \text{Au, Est, Ni und Pt}$ .

Unter Zuhilfenahme von Gleichung (58), soll der Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven in Abhängigkeit von den Potentialdifferenzen der Phasengrenzen (s. Abschnitt 2.6 ) diskutiert und mit den experimentellen Daten verglichen werden. Dabei werden die Potentiale der einzelnen Phasengrenzen an jeder Stelle des BIIT-Systems berücksichtigt. Insgesamt ergibt sich für das BIIT-Experiment eine Kombination zweier elektrochemischer Halbzellen. Gleichung (58) beinhaltet die Differenz der Austrittsarbeiten  $\Psi$  der Ionen am Emitter und der Probenoberfläche (OF) und die Abhängigkeit des detektierten Ionenstroms von der eingestellten Repeller-Spannung. Des Weiteren beinhaltet Gleichung (58) den Beitrag B als Differenz der Potentiale  $\Phi$  am Emitter und der Oberfläche gegenüber dem Vakuum (Gleichung (46)), die freie Enthalpie  $\Delta G_R$  und die Anzahl ausgetauschter Ladungsträger  $z$ . Der Beitrag B (vgl. Gleichung (46)) kann in den Experimenten als konstanter Wert angesehen werden, da bei den zu vergleichenden Experimenten das Potential des Ions beim Übergang vom Emitter ins Vakuum und jenes des Übergangs vom Vakuum ins Polymer identisch sind. Dies wird durch die Verwendung desselben Emitters garantiert. Das Potential an der Probenoberfläche entspricht jeweils dem des PPX-Films. Die Austrittsarbeit  $\Psi_{\text{Ion, E}}$  des Alkaliions aus dem Emitter und der Eintritt des Ions in den PPX-Film  $\Psi_{\text{Ion, PPX}}$  sind ebenfalls in den einzelnen Messungen gleich und unabhängig von der verwendeten Rückseitenelektrode. Die Unterschiede des detektierten Ionenstroms ergeben sich durch den Unterschied in der freien Enthalpie  $\Delta G_R$ , da sie das

chemische Potential der Rückseitenelektrode beinhaltet (siehe Gleichung (58)). Um den Unterschied ermitteln zu können ist insbesondere die Halbzellenreaktion an der Probenrückseite zu betrachten, da sie sich im Gegensatz zur Halbzelle der Emitterseite durch Variation der Rückseitenelektrode verändert. Um absolute Werte heranziehen zu können, soll gemäß der Betrachtungen von Boddenberg <sup>[176]</sup> anhand eines Systems mit wässrigen Elektrolyten der Trend der verschiedenen Rückseitenelektroden im BIIT-Experiment beschrieben werden. Das System:

$$\text{MI} \mid \text{LI} \mid \dots \mid \text{LII} \mid \text{MII} \mid \text{MI} \quad \text{Gleichung (72)}$$

wird auf das BIIT-Experiment adaptiert, wenngleich dem Verfasser bewusst ist, dass Standardpotentiale für wässrige Systeme ausgelegt sind und gegebenenfalls die fehlende Solvation der Ionen Trends verändern können. MI beschreibt die auf Masse gelegten metallischen Komponenten auf der Emitterseite (Hülse des Emitters bzw. Apparaturgehäuse aus Edelstahl, ESt) und der Probenseite (Verbindung der geerdeten Rückseitenelektrode auf die Gehäusemasse). LI und LII beschreiben bei Boddenberg die Elektrolytlösungen der beiden Halbzellen. Hier entspricht es dem Emitttermaterial E (LI) mit dem zu emittierenden Ion  $M^+$  und dem PPX-Film (LII). Zwischen LI und LII (hier Vakuum) soll keine Potentialdifferenz vorhanden sein. MII steht für das Material der Rückseitenelektrode (Me), sodass sich folgendes Gesamtsystem zur Betrachtung ergibt:

$$\text{ESt} \mid \text{Emitter} \mid \dots \mid \text{PPX} \mid \text{Rückseitenelektrode} \mid \text{ESt} \quad \text{Gleichung (73)}$$

Die Beschreibung der freien Enthalpie ist demnach:

$$\Delta E = -\frac{\Delta G_r}{F} = -\Delta\phi^{E|ESt} + \Delta\phi^{PPX|Me} + \Delta\phi^{Me|ESt} \quad \text{Gleichung (74)}$$

Mit den Galvanipotentialen  $\Delta\Phi^{\text{Phase1/Phase2}}$  der einzelnen Phasenübergängen. Für die Elektrodenpotentiale vom Emitttermaterial (E) und dem PPX-Film ergibt sich:



$$E_{ox/red}^E = -\Delta\phi(NWE) + \Delta\phi^{E|Est} + \Delta\phi^{Est|Pt} \quad \text{Gleichung (75)}$$

$$E_{ox/red}^{PPX} = -\Delta\phi(NWE) + \Delta\phi^{PPX|Me} + \Delta\phi^{Me|Pt} \quad \text{Gleichung (76)}$$

NWE steht dabei für das Galvanipotential einer Normalwasserstoffelektrode. Die Differenz der Elektrodenpotentiale ist damit:

$$E_{ox/red}^{PPX} - E_{ox/red}^E = -\Delta\phi^{E|Est} + \Delta\phi^{PPX|Me} + (\Delta\phi^{Me|Pt} - \Delta\phi^{Est|Pt}) \quad \text{Gleichung (77)}$$

mit  $\Delta\phi^{Me|Pt} - \Delta\phi^{Est|Pt} = \Delta\phi^{Me|Est} \quad \text{Gleichung (78)}$

Gleichung (78) beinhaltet den relevanten Teil für die Veränderung der detektierten Spannung gemäß Gleichung (58) und Gleichung (74). Der Betrag für  $\Delta\phi^{E|Est}$  ist bei der Verwendung eines Cäsiumemitters 2.989 V und ist wie der Beitrag  $+\Delta\phi^{PPX|Me}$  für alle vier Rückseitenelektroden konstant. Zur Ausarbeitung der Unterschiede sollen im Folgenden mithilfe von Gleichung (78) für die verschiedenen Rückseitenelektroden berechnet werden. Das Standardpotential beträgt für Eisen als Indikator des Edeltahls -0.037 V, für Platin 1.18 V, 1.692 V für Gold und -0.257 V für Nickel. Damit ergibt sich ein Differenzbetrag von 1.729 V für Au|Est, 1.217 V für das System Pt|Est, -0.22 V für Ni|Est und  $\pm 0$  V für Est|Est. Unter Berücksichtigung von Gleichung (58) würde sich somit eine Verschiebung der Strom-Spannungs-Kurven entlang der x-Achse in der Reihenfolge Au>Pt>Est>Ni ergeben.

Zum Vergleich der theoretischen Betrachtungen werden nun die Messwerte der Strom-Spannungs-Kurven für  $Cs^+@PPX|Me$  mit Me= Au, Est, Ni und Pt herangezogen. Die Strom-Spannungskurven sind in Abbildung 41 im Messbereich von 0 V bis 19 V dargestellt. Die Temperatur bei allen Messungen betrug 343 K.

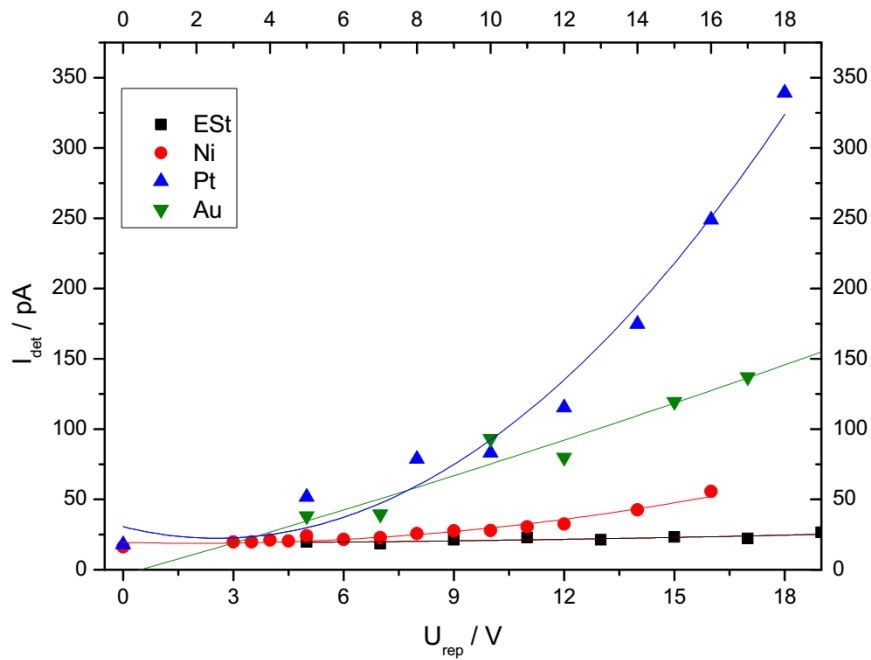


Abbildung 41: Strom-Spannungs-Kurven nach Cäsiumionenbombardement von PPX-Filmen auf Gold-, Nickel-, Edelstahl- und Platin-Substrat.

Die Kurven wurden nach Gleichung (71) mit einem linearen und quadratischen mit  $y=a+b \cdot x+d \cdot x^2$  angepasst. Der Anteil  $b \cdot x$  gibt dabei die Verschiebung entlang der x-Achse an, was dem Beitrag der freien Enthalpie in der theoretischen Betrachtung entspricht. Die Fitparameter sind in Tabelle 7 dargestellt. Die Verschiebung der Strom-Spannungs-Kurven wird sowohl entlang der x-Achse und durch den Fitparameter  $a$  als auch entlang der y-Achse durch den Fitparameter  $b$  im Folgenden für alle vier Messkurven diskutiert. Im Rahmen der Messgenauigkeit ( $\pm 2.5 \text{ pA}$ ) ist das Offset in y-Richtung nur für die Messungen an der Edelstahl- und der Nickelelektrode identisch. Bei den Messungen an der Gold- und Platinelektrode müssen apparative Besonderheiten miteinfließen, die eine Veränderung des y-Offsets verursachen. Möglicherweise war keine optimale Kontaktierung zwischen der Rückseitenelektrode und dem Goldkontakt, an dem der Strom abgegriffen wurde, gewährleistet. Auch Kriechströme von elektronischen Bauteilen können zur Erhöhung des Offset in y-Richtung bei dieser Messung beigetragen haben. Für die Betrachtung der Verschiebung entlang der x-Achse kann der theoretisch beschriebene Trend  $\text{Au} > \text{ESt} > \text{Ni}$  für die Verschiebung über den Fitparameter  $b$  mit  $7.34 \text{ pA} \cdot \text{V}^{-1} > 0.052 \text{ pA} \cdot \text{V}^{-1} > -0.67 \text{ pA} \cdot \text{V}^{-1}$  bestätigt werden. Bei Platin- als Rückseitenelektrode könnte durch partielles Ablösen der 100 nm dünnen Platinschicht vom Glassubstrat ein verändertes Potential hervorgerufen worden sein, welches zu einer stark Verschiebung entlang der x-Achse führt. Da für Calcium-Rubidium-Gläser die Offsetverschiebung entlang der x-Achse bereits für die Gold- und die Platinrückseitenelektrode mit dem Trend  $\text{Au} > \text{Pt}$  <sup>[177]</sup> bestätigt werden konnte, sollte die

Messungen von Cs<sup>+</sup>@PPX|Pt wiederholt werden. Eine massive Platinrückseitenelektrode wäre vorzuziehen, um ein mögliches Ablösen der Platinschicht vom Substrat oder Löcher in der Platinschicht umgehen zu können.

Die unterschiedliche Höhe des Ionenstroms und die unterschiedliche Steigung der Strom-Spannungs-Kurven können den unterschiedlichen Dicken der PPX-Filme zugeschrieben werden. Sie betragen 150 nm für den PPX-Film auf Edelstahl, 175 nm für den PPX-Film auf Nickel, 100 nm für den PPX-Film auf Platin und 200 nm für den PPX-Film auf der Gold-Rückseitenelektrode. Die Dicke beeinflusst sowohl den linearen als auch den quadratischen Teil der Approximation gemäß Gleichung (21) und Gleichung (22). Gleichung (22) beinhaltet zudem die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ , die sich durch den Ioneneintrag verändern kann und damit ebenfalls eine Änderung in der Steigung der Kurven hervorrufen würde.

Tabelle 7: Fitparameter zur Anpassung der Strom-Spannungs-Kurven von Cs<sup>+</sup>@PPX|Me mit Me= Au, Pt, Ni, ESt.

Rückseiten-elektrode	Fitparameter a / pA	Fitparameter b / pAV <sup>-1</sup>	Fitparameter d / pAV <sup>-2</sup>
<b>Au</b>	-3.47	7.34	0.052
<b>ESt</b>	18.84	0.052	0.015
<b>Ni</b>	19.49	-0.67	0.17
<b>Pt</b>	30.61	-6.46	1.26

Ein weiterer möglicher Aspekt zur Erklärung der unterschiedlichen Strom-Spannungs-Verläufe bei der Verwendung verschiedener Materialien für die Rückseitenelektroden sind die Austrittsarbeiten der Elektronen aus der Rückseitenelektrode. Die freie Enthalpie (Gleichung (58)) beinhaltet das chemische Potential des Alkalimetalls an der Rückseitenelektrode  $\mu_{M,Me}$ . Dieses beinhaltet wiederum das chemische Potential des Elektrons aus der Rückseitenelektrode (siehe Gleichung (54)). Es ist anzunehmen, dass analog zu Gleichung (50) ein Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Metall und dessen chemischen Potentials besteht:

$$\mu_{e-,Me} = -\psi_{e-,Me} \quad \text{Gleichung (79)}$$

In Tabelle 8 sind die Austrittsarbeiten von Metallen aufgeführt, die in dieser Arbeit als Rückseitenelektrode verwendet werden. Hier ergäbe sich eine Verschiebung der Strom-Spannungs-Kurven entlang der x-Achse in der Reihenfolge Pt<Au<Ni<Fe. Der Trend für die

Strom-Spannungs-Kurven von PPX-Filmen auf Nickel- und Edelstahlrückseitenelektroden wäre auch darüber bestätigt.

Tabelle 8: Austrittsarbeiten von Elektronen aus dem Metall für ausgewählte Elemente <sup>[1]</sup>.

Element	Austrittsarbeit/ eV
Au	5.31-5.47
Pt	5.64
Ni	5.04-5.35
Fe	4.67-4.81
Cs	1.95

### Einfluss des Alkaliions auf die Strom-Spannungs-Kurven

Analog zum Einfluss des Wechsels des Substratmaterials sollten die Einflüsse des Wechsels des eingebrachten Alkaliions in den PPX-Film untersucht werden (siehe Abbildung 42). In diesem Abschnitt wird diskutiert, welche Einflüsse das verwendete Alkaliion auf die Strom-Spannungs-Kurven hat und ob sich, analog zum Wechsel der Rückseitenelektroden, Veränderungen gemäß der elektrochemischen Beschreibung des BIIT (siehe Abschnitt 2.6) ausmachen lassen.

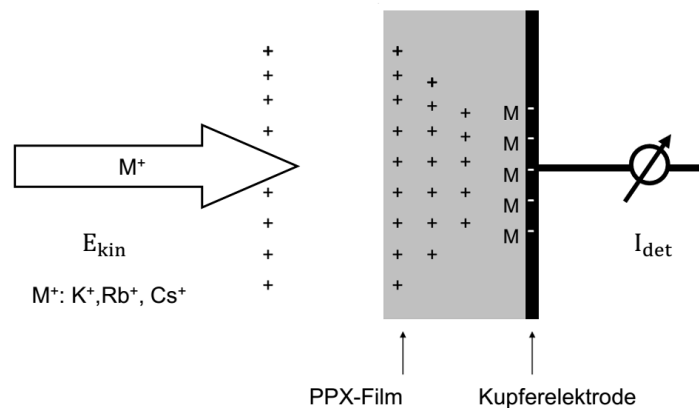


Abbildung 42: BIIT-Experiment mit den Alkaliionen Kalium, Rubidium und Cäsium auf PPX|Cu.

Die drei zu untersuchenden PPX-Filme wurden jeweils auf einem Kupfersubstrat deponiert. Die Strom-Spannungs-Kurven der einzelnen Messungen mit Kalium-, Rubidium- und Cäsiumionen als eingetragene Ionenspezies sind in Abbildung 43 aufgeführt. Alle drei Kurven lassen sich nach Gleichung (71) mit einem quadratischen und linearen Anteil der Repellerspannung am detektierten Ionenstrom approximieren. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  beträgt zwischen 0.985 für das Cäsiumbombardement, 0.991 für das Kaliumbombardement und 0.999 für das

Rubidiumbombardement. Die größten Ströme werden bei dem Bombardement von Cäsium ermittelt, gefolgt von Kalium und Rubidium.

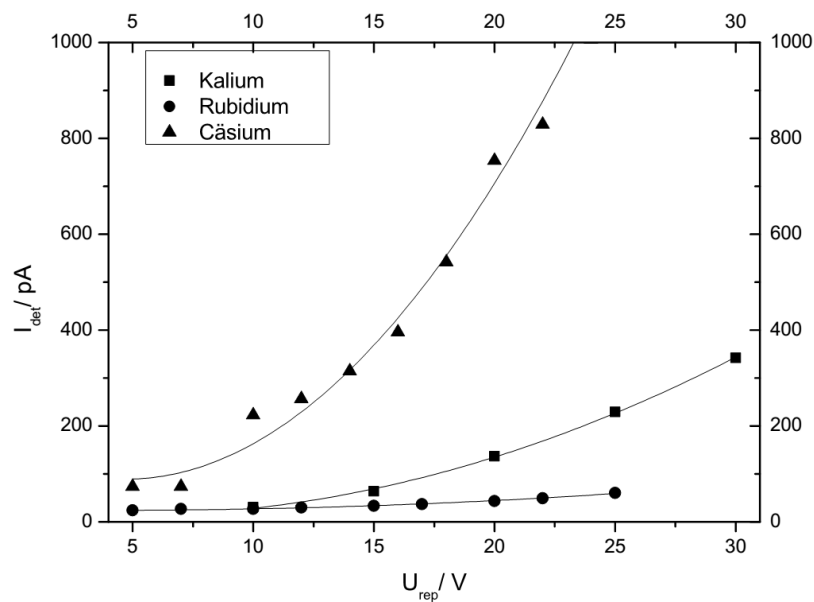


Abbildung 43: Strom-Spannungs-Kurven von PPX-Filmen auf Kupfer nach dem Bombardement mit Kalium-, Cäsium und Rubidiumionen.

Die Fitparameter der drei Strom-Spannungs-Kurven sind in Tabelle 9 dargestellt. Der Fitparameter  $a$  gibt die Verschiebung der Strom-Spannungs-Kurven in  $y$ -Richtung an. Für das Kalium- und Rubidiumbombardement ergibt sich im Rahmen der Messgenauigkeit von  $\pm 2.5$  pA eine Übereinstimmung des Offsets (23.05 pA vs. 25.27 pA). Das Offset in  $y$ -Richtung des Cäsiumbombardements mit 147.45 pA sticht hingegen heraus und wird einer apparativen Besonderheit zugeschrieben, die bis dato nicht erklärbar ist. Möglicherweise war keine optimale Kontaktierung zwischen der Rückseitenelektrode und dem Goldkontakt, an dem der Strom abgegriffen wurde, gewährleistet. Auch Kriechströme von elektronischen Bauteilen können zur Erhöhung des Offsets in  $y$ -Richtung bei dieser Messung beigetragen haben. Der Anteil  $b \cdot x$  gibt die Verschiebung entlang der  $x$ -Achse an.

Tabelle 9: Fitparameter für das Bombardement der Alkaliionen Cs, Rb und K auf PPX|Cu.

Alkaliion	Fitparameter $a$ / pA	Fitparameter $b$ / $pA \cdot V^{-1}$	Fitparameter $d$ / $pA \cdot V^{-2}$
Cs	147.45	-24.83	2.64
K	23.05	-4.57	0.51
Rb	25.27	-0.61	0.079

Wie in den vorhergehendem Abschnitt erfolgt die theoretische Betrachtung des Einflusses der Potentialunterschiede der Phasengrenzen auf die Lage der Strom-Spannungs-Kurven nach Gleichung (58). Die freie Enthalpie  $\Delta G_R$  wird durch die Änderung des Terms  $\Delta\phi^{E|Est}$  modifiziert. E ist das Emittiermaterial, welches das Alkaliion  $M^+$  emittiert. Die Werte der Potentiale sind für das System Cs|Est -2.989 V, für Rb|Est -2.943 V und für K|Est -2.894 V. Folglich müssten die Strom-Spannungs-Kurven in der Reihenfolge Cs<Rb<K bei reiner Betrachtung der freien Enthalpie entlang der x-Achse verschoben sein. Zusätzlich sind neben den Standardpotentialen aber auch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten des Alkaliions aus dem Emitter  $\Psi_{Ion,E}$  (s. Gleichung (58)) für die Verschiebung der x-Achse zu berücksichtigen. Die Werte der Austrittsarbeit sind abhängig von der angelegten Repellerspannung <sup>[88]</sup> und sind für eine Repellerspannung von 10 V in Tabelle 10 dargestellt. Dadurch ergibt sich der Trend Rb<Cs<K für die Verschiebung der Strom-Spannungs-Kurven entlang der x-Achse. Neben der Austrittsarbeit des Ions aus dem Emitter müsste der Eintritt des Ions aus dem Vakuum in den PPX-Film  $\Psi_{Ion,OF}$  betrachtet werden (vgl. Gleichung (58)). Dafür sind allerdings keine Literaturdaten bekannt.

Tabelle 10: Austrittsarbeit von Alkaliionen bei einer Repellerspannung von 10 V. <sup>[88]</sup> <sup>[178]</sup>

Zu emittierendes Ion	Austrittsarbeit/eV (bei 10 V)
<b>Cs</b>	1.60
<b>K</b>	1.84-2.90
<b>Rb</b>	1.27

Zusätzlich müsste beim Wechsel des Emittierions die Veränderung des Wertes B (siehe Gleichung (46)) bedacht werden, da  $\phi_{Vak,E}$  für die einzelnen Emitterspezies unterschiedlich ist. Durch die Variation des Emittierions kann zusammenfassend festgestellt werden, dass der Vergleich mit der Theorie schwierig ist, da sich zu viele Parameter ändern, um einen eindeutigen Einfluss auf die Verschiebung entlang der x-Achse festmachen zu können.

Wird die Steigung der Strom-Spannungs-Kurven anhand des Fitparameters d betrachtet, ergibt sich der Trend Cs>K>Rb. Durch Betrachtung von Gleichung (22) können mögliche Einflüsse diskutiert werden. Die Temperatur T und die Fläche A können als konstant angesehen werden, da die Temperaturkontrolle über eine PID-Regelung mit einer Temperierung auf 343 K erfolgte und die bestrahlte Fläche als homogen angenommen wird. Die Unsicherheit der Dicke d des PPX-Films kann gegeben sein, da zwar alle drei Filme auf einem Kupfersubstrat unter gleichen Bedingungen aufgewachsen sind, aber der Ioneneintrag zu einem Quellen der Schicht (siehe

kommender Abschnitt Cs<sup>+</sup>@PPX|Au) führen könnte. Dies wäre mit einer Abnahme des detektierten Ionenstroms einhergehend. Dennoch ist dann fraglich, warum die Höhe des Ionenstroms dann in der Reihenfolge Cs>K>Rb erfolgt, da die Größe der Ionen K<Rb<Cs ist. Nicht nur die Größe des Alkaliions hat einen Einfluss auf den detektierten Ionenstrom nach Gleichung (22). Gravierender sollte der Einfluss der Diffusionskonstante D bei der Verwendung verschiedener Emittierionen sein. Der Diffusionskoeffizient ist proportional zum detektierten Ionenstrom (siehe Gleichung (22)) und damit umso größer, je höher der jeweilige Wert des Diffusionskoeffizienten ist. Nach Beschreibungen in der Literatur für Glassysteme <sup>[21],[179],[180]</sup> nimmt die Größe des Diffusionskoeffizienten in der Reihenfolge K>Rb>Cs ab und damit die Höhe des detektierten Ionenstroms gemäß Gleichung (22). Für Kalium und Rubidium stimmt der Trend mit den Messkurven überein, lediglich die Strom-Spannungs-Kurve von Cäsium sticht heraus. Da es sich bei den Literaturwerten ausschließlich um Glassysteme handelt, ist es denkbar, dass innerhalb des Polymers unterschiedliche Trends gelten. Da allerdings auch strukturelle Einflüsse einen massiven Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kurven haben können, sollen dazu im Abschnitt 4.1.4 ToF-SIMS-Messungen Klarheit bringen.

### **Veränderung der Strom-Spannungs-Charakteristik durch Ioneneintrag in den PPX-Film**

Wiederholte Messungen von Strom-Spannungs-Kurven eines Cs<sup>+</sup>@PPX|Au|Pt|Glas, führen zu einer Veränderung der Steigung in den Strom-Spannungs-Kurven zwischen den jeweiligen Messreihen (siehe Abbildung 44). Beide Strom-Spannungs-Kurven können durch eine Annäherung  $I_{\text{det}} = a + b \cdot U_{\text{rep}} + d \cdot U_{\text{rep}}^2$  angepasst werden. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für die Approximationen beträgt 0.97 bzw. 0.95 für die beiden Messungen. Der Offset in y-Richtung, gegeben durch den Parameter a, beträgt 4.88 pA in der ersten Messung und 7.01 pA in der Wiederholungsmessung. Damit ist der Offset im Rahmen der Messgenauigkeit als identisch anzusehen. Der Parameter b liegt bei 5.22 pAV<sup>-1</sup> in der ersten Messung und bei 1.78 pAV<sup>-1</sup> in der zweiten Messung. Diese leichte Verschiebung entlang der x-Achse kann der Ausbildung einer Cäsiuminterphase zwischen dem PPX-Film und der Rückseitenelektrode oder aber durch eine Änderung der Dicke des PPX-Films zugeschrieben werden. Der Parameter d beträgt 0.125 pAV<sup>-2</sup> bei der ersten Messung und 0.084 pAV<sup>-2</sup> in der zweiten Messung. Dies kann wiederum einer Vergrößerung der Schichtdicke des PPX-Films zugeschrieben werden. Eine Erhöhung der Schichtdicke durch Ioneneintrag resultiert gemäß Gleichung (22) in einer Stauchung des parabolischen Anteils in der Strom-Spannungskurve. Eine Veränderung der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  könnte ebenfalls eine Veränderung der Steigung in der Strom-Spannungskurve erklären. Ein Blick auf die Fitparameter des linearen und des quadratischen Anteils bestätigt die Dickenzunahme des Polymerfilms durch den Ioneneintrag. Der

quadratische Anteil  $d$  nimmt von  $0.125 \text{ pAV}^{-2}$  auf  $0.084 \text{ pAV}^{-2}$  ab. Dies entspricht einem Faktor von 1.49. Da die Dicke mit  $I_{\text{det}} \propto d^{-3}$  (vergleiche Gleichung (22)) im quadratischen Anteil in die Strombilanz miteinfließt, ergibt sich eine Zunahme der Dicke auf das 1.14-fache. Der Parameter des linearen Anteils  $b$  würde sogar einen Anstieg der Dicke auf den 2.93-fachen Wert ergeben. Die Dicke der PPX-Filme vor und nach dem Bombardement wurde anhand zweier Proben über eine ToF-SIMS-Tiefenprofilierung mit anschließendem Ausmessen der Kratertiefe ermittelt (siehe Anhang P). Für die ermittelten Dicken der PPX-Filme ergaben sich ein Wert von 225 nm für den nicht bombardierten PPX-Film und ca. 265 nm für den PPX-Film nach dem Langzeitbombardement mit Cäsium. Dies entspricht einer Vergrößerung der Membran auf den 1.18-fachen Wert. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Fitparametern  $d$  aus dem quadratischen Anteil der Approximation.

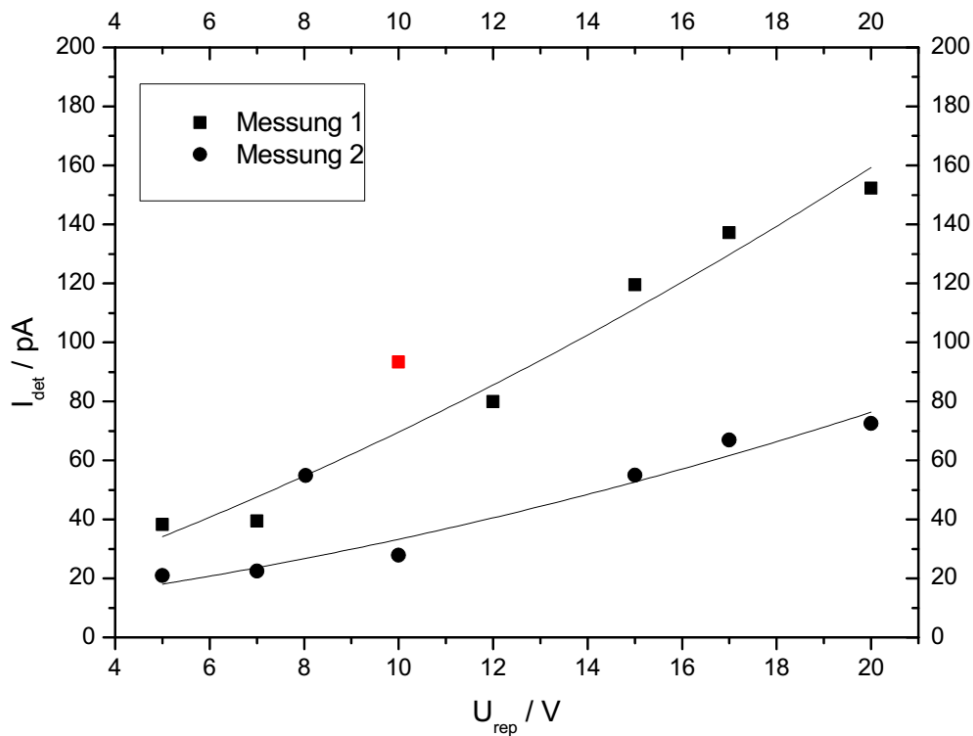


Abbildung 44: Strom-Spannungs-Kurven der BIIT-Messung von  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Au}|\text{Pt}|\text{Glas}$  und derer Wiederholungsmessung mit einem Ausreißer in der ersten Messung (rot dargestellt), der nicht in den Fit miteinfließt.

Um zu überprüfen, ob explizit die dünne aufgedampfte Goldschicht einen Einfluss auf den Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven hat, wurde das Cäsiumbombardement auf einen PPX-Film wiederholt, der allerdings auf einer massiven Goldelektrode aufgebracht war. Die Strom-Spannungs-Kurven lassen sich mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0.94 für die erste Messung bzw. 0.97 für die zweite Messung mit einer Approximation der Form  $I_{\text{det}} = a + b \cdot U_{\text{rep}}$  darstellen (siehe Abbildung 45). Der lineare Verlauf ergibt sich durch die Dominanz der NIPs im PPX-Film, die einen alternativen Transportweg für die Ionen durch das *bulk* bieten. In der



Wiederholungsmessung sind die Werte des detektierten Ionenstroms im Mittel um einen Faktor 1.16 kleiner. Durch den Zusammenhang  $I_{\text{det}} \sim d^{-1}$  aus Gleichung (21) ergäbe sich diese Änderung der Strom-Spannungs-Kurve durch eine Vergrößerung der PPX-Filmdicke um einen Faktor 1.16. Ex-situ ToF-SIMS Messungen an der bombardierten Probe und einer Blindprobe eines PPX-Films auf einem massiven Goldsubstrat (siehe Anhang Q) zeigen ein Aufquellen des PPX-Films durch den Cäsiumioneneintrag von ca. 211 nm auf 294 nm. Dies entspricht einer Vergrößerung der Dicke um einen Faktor von 1.39, was im Rahmen der Messgenauigkeit der ToF-SIMS Tiefenprofilierung gut übereinstimmt. Werden die Strom-Spannungs-Kurven dickenkorrigiert aufgetragen, liegen sämtliche Messpunkte im Rahmen der Messgenauigkeit innerhalb der Fehlerbalken (siehe Anhang R).

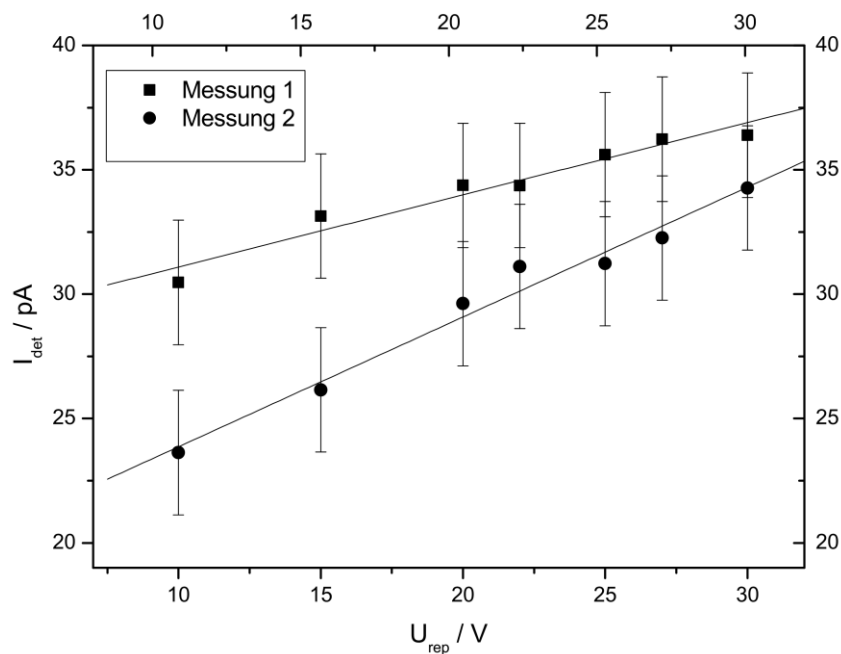


Abbildung 45: Strom-Spannungs-Kurven von Cs<sup>+</sup>@PPX|Au.

#### 4.1.4 Ergebnisse der ToF-SIMS Messungen

Als ex-situ Messungen nach dem BIIT Bombardement schlossen sich ToF-SIMS Messungen an. Es wurden Tiefenprofile der Konzentrationen aller relevanten Ionen im Material generiert. Daneben wurden dreidimensionale Ansichten der Ionenkonzentrationsverteilung innerhalb des Materials aufgenommen, wodurch Rückschlüsse auf die strukturellen Unterschiede im Polymer und im Substrat gemacht werden konnten. Es wurden ToF-SIMS Profile sowohl nach dem

Bombardement mit verschiedenen Alkaliionen auf die PPX-Filme aufgenommen, als auch bei der Verwendung verschiedener Rückseitenelektroden, um mögliche Unterschiede in der Transportcharakteristik der Alkaliionen visualisieren zu können.

### **NIPs: Visualisierung struktureller Unterschiede im PPX-Film durch BIIT und ToF-SIMS**

In Abbildung 46 ist ein PPX-Film ohne NIPs dargestellt und in Abbildung 47 ein von NIPs dominierter PPX-Film. Die NIPs (engl. *non-intermittent pathways*) sind ein, im Rahmen dieser Arbeit, geprägter Begriff zur Beschreibung von durchgehenden Korngrenzen innerhalb des Polymerfilms, welche einen alternativen Weg des Ionentransports im Gegensatz zum Transport durch das *bulk* darstellen. Beide Filme wurden in einem Langzeitbombardement von einem räumlich konstanten Cäsiumionenstrahl über einen Zeitraum von 7 Tagen (Film mit NIPs) respektive 13 Tagen (Film ohne NIPs) im Spannungsbereich von 5 V bis 20 V bombardiert. Durch die Farbskala in den Abbildungen wird die Intensität des Ionensignals angegeben, wobei gelb einer hohen Intensität und rotbraun einer geringen Intensität der jeweiligen Ionensignals entspricht. Die Temperatur betrug bei den Messungen konstant 343 K. In beiden Abbildungen sind die dreidimensionalen Konzentrationsprofile der einfach positiv geladenen Ionen von Kohlenstoff, Cäsium, Platin und Silicium dargestellt. Des Weiteren ist in beiden Abbildungen die zweidimensionale Aufsicht des über die Sputtertiefe (z-Richtung) aufintegrierten Cäsiumionensignals und ein Schnitt des Cäsiumsignals entlang der yz-Ebene (s. grüne Linien in Abbildung 46 und Abbildung 47) gegeben. Die Schichtabfolge der Präparation wird auch in den Abbildungen beibehalten. Silicium steht für das verwendete Glassubstrat, das darauf aufgedampfte Platin dient als Rückseitenelektrode, das Kohlenstoffsignal ist indikativ für den PPX-Film. Das Cäsiumionenprofil zeigt die Art des Eintrags in das Material und erstmalig die Ausbildung einer Interphase zwischen dem PPX-Film und dem platinieren Substrat [51].

In Abbildung 46 ist der PPX-Film ohne NIPs dargestellt. Die cäsiumhaltige Schicht, die sich als Interphase zwischen dem PPX-Film und dem platinieren Glassubstrat ausbildet ist homogen, wie die gleichmäßige Intensitätsverteilung zeigt. Dies kann durch die 2 D Aufsicht auf das, über die Sputtertiefe (z-Richtung), aufintegrierte Cäsiumionensignal bestätigt werden (siehe Abbildung 46 links unten). Auch ein Schnitt in die yz-Ebene des Sputterquaders beweist eine homogene Verteilung der Cäsiumionen (siehe Abbildung 46 rechts unten). Aus der homogenen Interphasenabscheidung der cäsiumhaltigen Schicht, werden die Homogenität des PPX-Films und damit die Abwesenheit von NIPs abgeleitet [51].

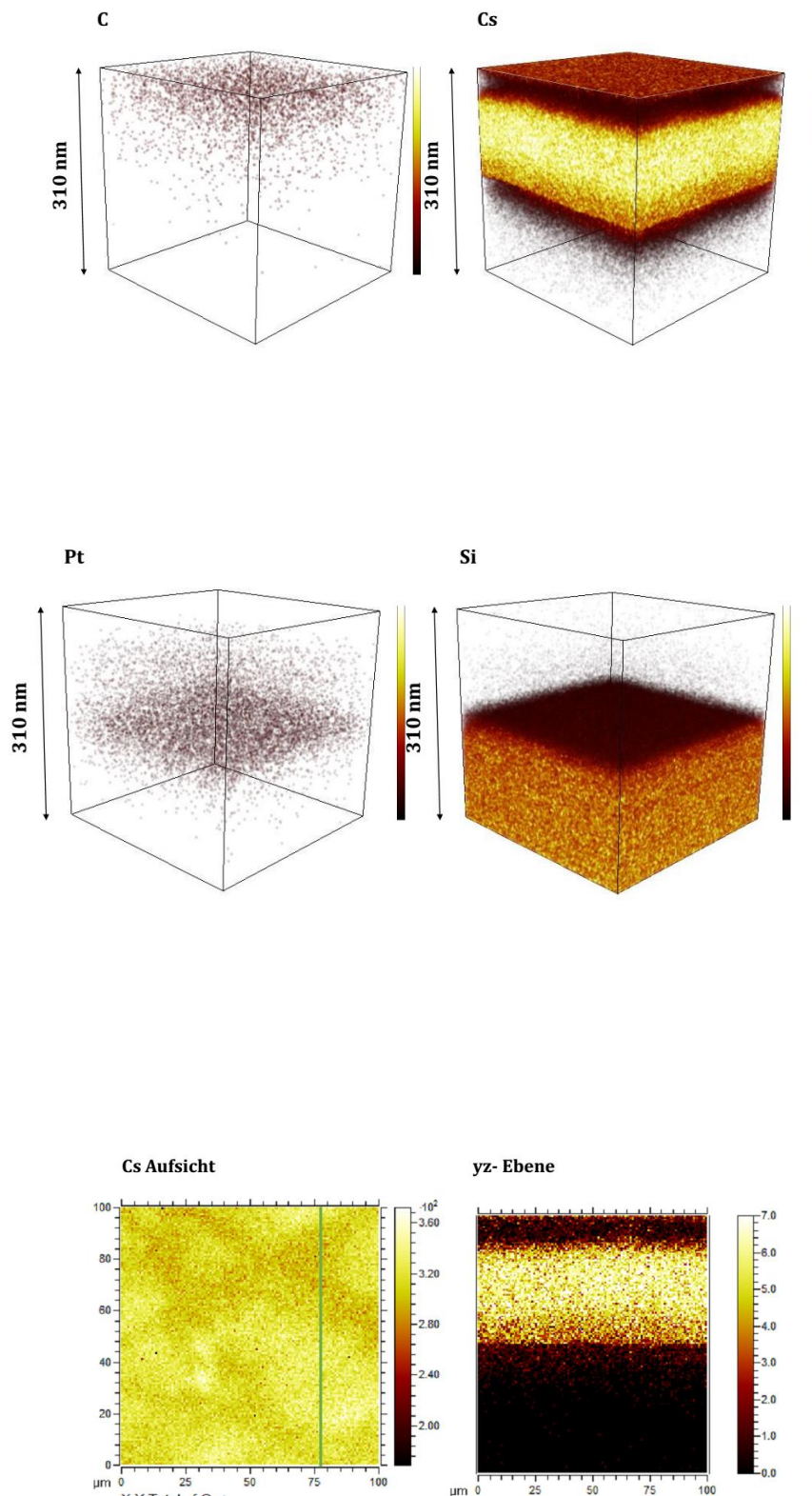


Abbildung 46: 3D ToF-SIMS Profile der einfach positiv geladenen Ionen von C,Cs,Pt und Si für einen PPX-Film mit NIPs sowie die 2D Aufsicht des in z-Richtung aufintegrierten Cs<sup>+</sup>-Signals (links unten) und ein Schnitt entlang der grünen Linie in der yz-Ebene (rechts unten) nach [51].

Im Falle eines PPX-Films mit NIPs ist die Intensität des Cäsiumions in der Interphase inhomogen verteilt (s. Abbildung 47). In der Abbildung des aufintegrierten Ionensignals lassen sich kreisförmige Bereiche hoher Cäsiumionenintensität verzeichnen (s. Abbildung 47, links unten). In der Abbildung des Schnittes durch die yz-Ebene sind dementsprechend Säulen hoher Cäsiumionenintensität zu erkennen (s. Abbildung 47, rechts unten). Die kreisförmigen Bereiche sind das Resultat der NIPs im PPX-Film, welche als „Autobahnen“ für den Ionentransport fungieren und hinter dem PPX-Film zur vermehrten Ansammlung von Cäsiumionen führen (Säulen). Durch den lateralen Transport werden die  $\text{Cs}^+$ -Inseln auf einen Durchmesser von 15-20  $\mu\text{m}$  ausgedehnt, sodass sie die eigentlichen Durchmesser der NIPs von deutlich übersteigen und im ToF-SIMS erkennbar werden <sup>[51]</sup>.

Neben den Unterschieden in den Strom-Spannungs-Kurven durch die An- bzw. Abwesenheit von NIPs (vergleiche Abschnitt 2.1.1) konnte mittels ToF-SIMS die Dominanz bzw. Abwesenheit von NIPs bestätigt werden. Daneben liefern diese Messungen die Information, dass durch das Langzeitbombardement die Cäsiumionen durch die komplette Membran transportiert werden und sich eine Cäsiumionen-Interphase zwischen dem Polymerfilm und der metallischen Rückseitenelektrode ausbildet <sup>[51]</sup>. Dies ist analog zur Ausbildung der SEIs in der Batterieforschung und soll deswegen im anschließenden Unterkapitel näher erläutert werden.

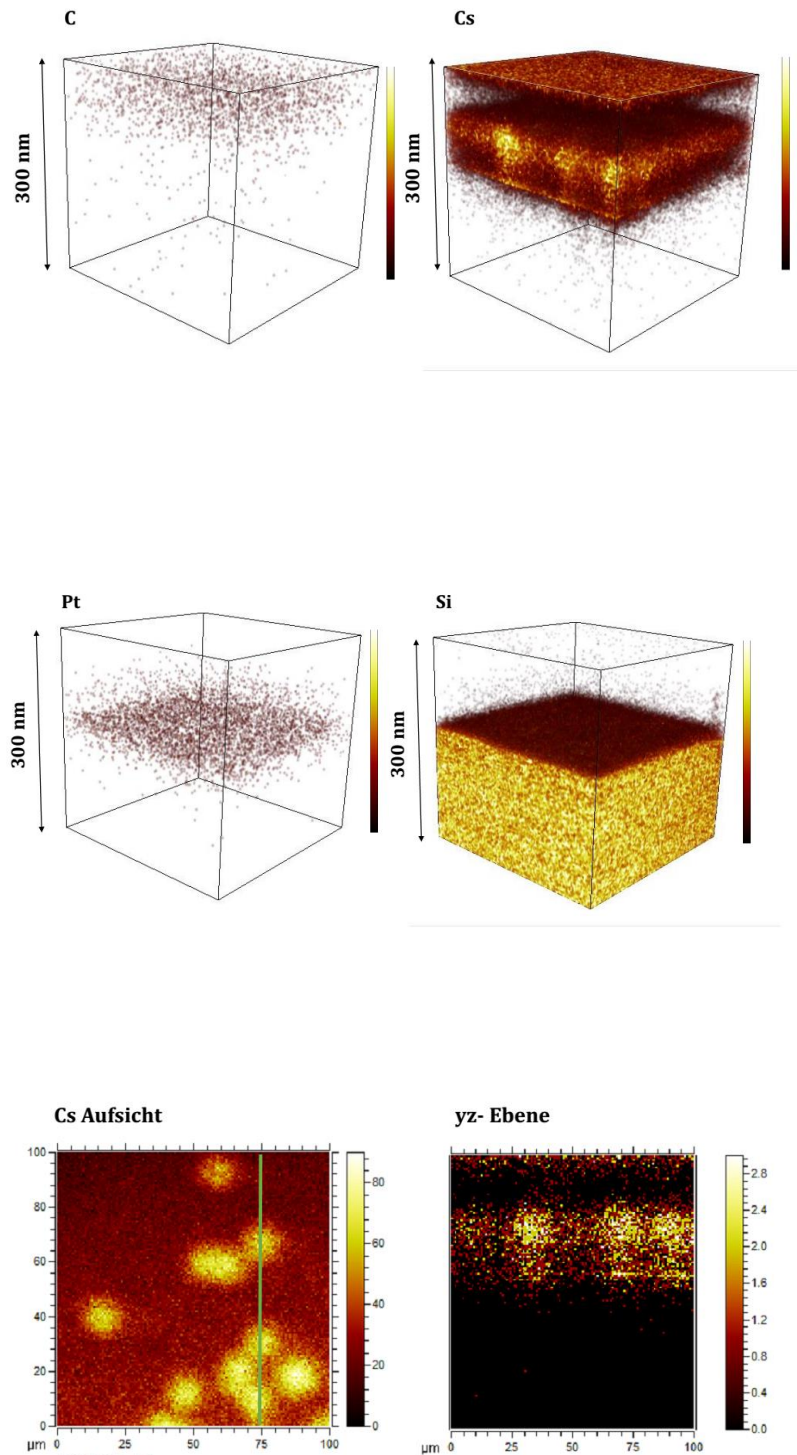


Abbildung 47: 3D ToF-SIMS Profile der einfach positiv geladenen Ionen von C, Cs, Pt und Si für einen PPX-Film mit NIPs sowie die 2D Aufsicht des in z-Richtung aufintegrierten Cs<sup>+</sup>-Signals (links unten) und ein Schnitt entlang der grünen Linie in der yz-Ebene (rechts unten) nach [51].

Da die Messungen des ToF-SIMS nur indirekt strukturelle Informationen liefern, sollte über SEM-Aufnahmen die Präsenz der NIPs in der einen Probe mithilfe einer SEM-Aufnahme einer Probe ohne NIPs gegenübergestellt und diskutiert werden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 48 dargestellt. Entgegen der Annahme, dass die Eingänge der NIPs erkennbar sein sollen, sehen beide Proben ähnlich aus. Es ergeben sich keinerlei Hinweise auf die Existenz von Eingängen der NIPs. Die kreisförmigen Erhebungen sind *grains*, die sich während des Polymerfilmwachstums auf dem Substrat bilden. Abhängig vom Substrat und dessen inhibierender Wirkung auf das Polymerwachstum stehen unterschiedlich viele Keimbildungsplätze zur Verfügung. Bei nicht inhibierenden Metallsubstraten wie Aluminium liegt eine Vielzahl an Polymerinseln vor, die ein uniformes Wachstum der *grains* hervorrufen, und beim Verschmelzen eine homogene Morphologie der entstehenden PPX-Oberfläche verursachen. Bei inhibierenden Metallen wie dem dargestellten Platin stehen hingegen nur wenige Nukleationsplätze zur Verfügung an denen das Filmwachstum bevorzugt stattfindet. Dadurch entstehen größere *grains* mit einer inhomogeneren Verteilung, wie in Abbildung 48 ersichtlich ist [48]. Im einen Fall kann dies dann zu *grains* mit durchgehenden Korngrenzen (NIPs) führen, im anderen Fall zu einem Film der zwar ebenfalls *grains* beinhaltet, aber keine oder nur wenige durchgehende Korngrenzen aufweist. Zur Erfassung struktureller Unterschiede ist somit die Kombination aus BIIT- und ToF-SIMS-Messungen den SEM-Aufnahmen vorzuziehen. Eine andere potentielle Möglichkeit würde der Einsatz eines FIB-SEMs (engl. *focused ion beam*) bieten, wobei der Erfolg bei dem weichen Polymer nicht sicher ist.

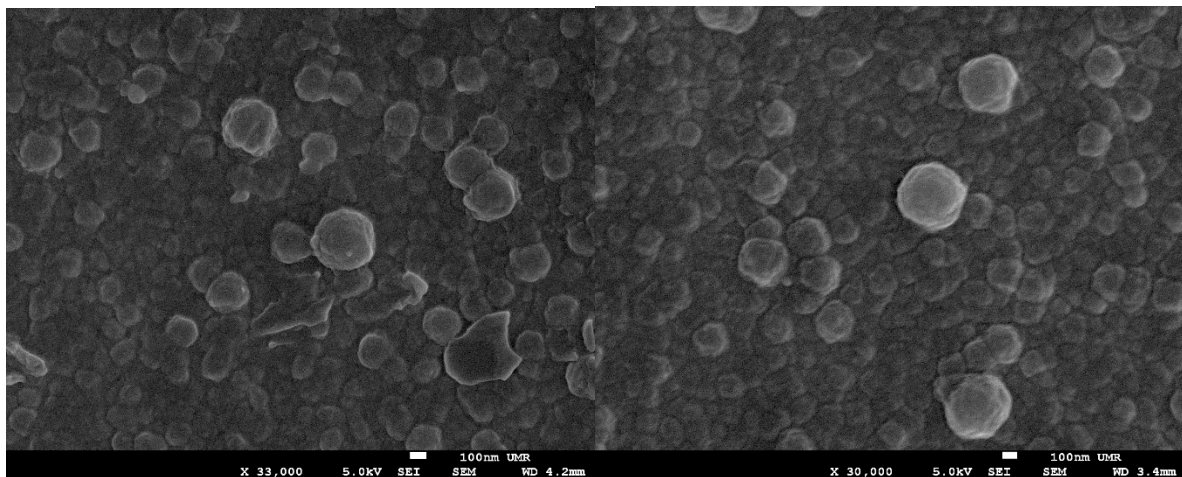


Abbildung 48: SEM-Aufnahmen der homogenen Probe ohne NIPs (links) und der Probe mit NIPs (rechts).

### Konzentrationsprofile innerhalb und außerhalb der NIPs

Die NIPs, wie bereits im vorigen Abschnitt visualisiert durch die Aufintegration der Cäsiumionensignale über die Eindringtiefe und Schnitte durch die yz-Ebenen des

Sputterquaders sollen in diesem Abschnitt noch genauer analysiert werden. Zur Überprüfung der Hypothese, dass innerhalb der NIPs ein nahezu konstantes Konzentrationsprofil vorliegt, wird eine Auswertung gemäß der *regions of interest* (ROI) mit der Software SurfaceLab 6.1 anhand eines PPX-Films auf einem Kupfersubstrat nach einem Kalium-Langzeitbombardement durchgeführt. Die ROI ermöglichen eine selektive Auswertung von Bereichen gemischter, mittlerer bzw. niedriger Intensität und NIPs hoher Intensität innerhalb des Sputterquaders (s. Abbildung 49).

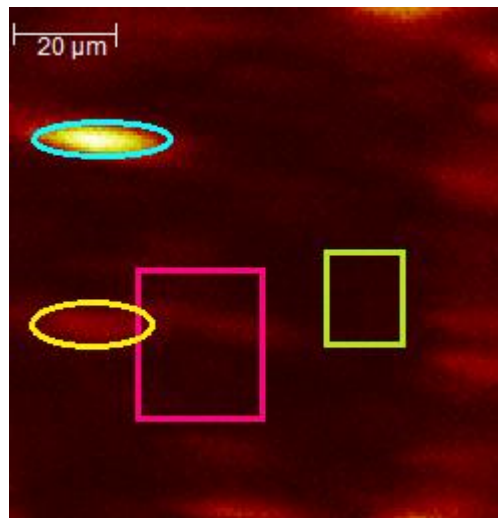


Abbildung 49: Aufsicht auf ein aufintegriertes Kalium-Ionenprofil mit ROI mittlerer (gelbes Oval), gemischter (pink) und niedriger Intensität (grün) und NIPs (hellblaues Oval).

Die zugehörigen Konzentrationsprofile der einzelnen ROI gemischter, mittlerer und geringer Intensität, sowie eines NIPs hoher Intensität sind in Abbildung 50 gezeigt. Das Konzentrationsprofil hoher und niedriger Intensität entspricht der Konzentrationsverteilung des kompletten Sputterquaders. Mit zunehmender Sputtertiefe nimmt die Intensität des Kaliumsignals langsam ab und steigt an der Phasengrenze von PPX-Film und Kupfer an, da sich dort die Interphase ausbildet. Die NIPs und der Bereich niedriger Intensität unterscheiden sich hingegen merklich von den eben genannten Bereichen. Der mit Kaliumionen gefüllte NIP weist zuerst einen kurzen Abfall des Ionensignals innerhalb der ersten 100 nm auf, nimmt dann aber einen konstanten Wert an. Das heißt die Konzentration des Kaliums innerhalb eines solchen NIP ist überall konstant, der NIP ist vollständig mit Kaliumionen gefüllt. Die Interphase bzw. der K-Peak ist innerhalb des NIPs nicht zu erkennen. Die ROI „niedriger“ Intensität weist hingegen einen ausgeprägten Kaliumpeak an der Interphase auf. Dieser ist dominanter als in den Bereichen hoher und mittlerer Intensität. Grund hierfür ist der laterale Ionentransport am Ende der NIPs.

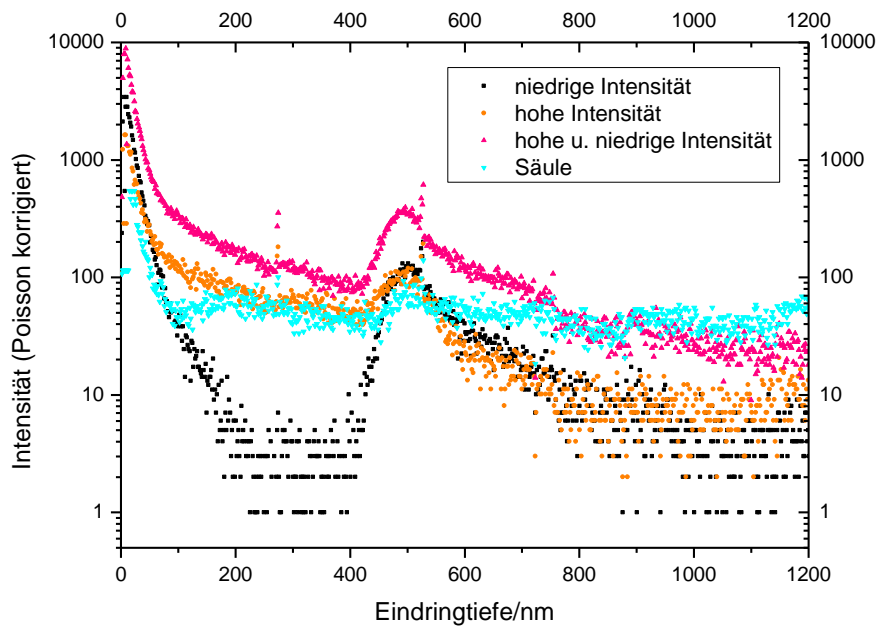


Abbildung 50: Ionenintensität der unterschiedlichen ROI in Abhängigkeit von der Eindringtiefe.

### ToF-SIMS Profile-Ausbildung von Interphasen durch BIIT

Wie bei der Diskussion der 3D Abbildungen der ToF-SIMS Messungen im vorhergehenden Unterkapitel bereits angedeutet wurde, erfolgt die Ausbildung einer Alkaliioninterphase zwischen dem PPX-Film und der metallischen Rückseitenelektrode durch ein Langzeitbombardement an sehr dünnen PPX-Filmen. Eine Darstellung des relativen Ionensignals als Funktion der Sputtertiefe zeigt noch deutlicher die Existenz der Zwischenphase (siehe Abbildung 51). Die Auftragung der einzelnen relativen Ionenintensitäten erfolgt dabei als Anteil des Gesamtionensignals der dargestellten relativen Ionenintensitäten gegenüber der Tiefe des Sputterkraters. Die relativen Intensitäten werden aus dem Quotienten des aktuellen Ionensignals gegenüber dem maximalen Ionensignal der einzelnen Ionenspezies gebildet. Für beide Fälle (PPX-Film mit und ohne NIPs) ist auch hier eine klare Abfolge der einzelnen Schichten zu erkennen. Nach dem Abfall des Kohlenstoffsignals (schwarz), ist ein breites Cäsiumionensignal (grün) zu erkennen, was die Existenz einer Interphase beweist. An die cäsiumhaltige Interphase schließen sich die Platinschicht (blau) und das Glassubstrat (rot), durch Natrium indiziert, an. Die Ausbildung der Interphase ist das Resultat der Neutralisation der eingetragenen Cäsiumionen an der Rückseitenelektrode nach erfolgreichem Transport der Ionen durch den PPX-Film. Die Ausbildung einer metallischen Interphase ist dadurch möglich. Genauer es dazu wird im Folgeabschnitt erörtert. Der Blick auf das Kohlenstoffsignal links in Abbildung 51 bedarf aufgrund des langsamen Abfalls ebenfalls genauerer Betrachtung. Es kann



sich dabei um eine Verschleppung (*tailing*) von Ionen in tiefere Sputterschichten handeln oder um eine Charakteristik des Polymerfilms. Durch einen *backward scan* könnte Klarheit darüber geschaffen werden<sup>[163]</sup>. Dazu müsste eine Ablösung des Polymerfilms erfolgen, was bei deponierten Polymerschichten von maximal 400 nm zu einer Beschädigung des Polymerfilms führen kann.

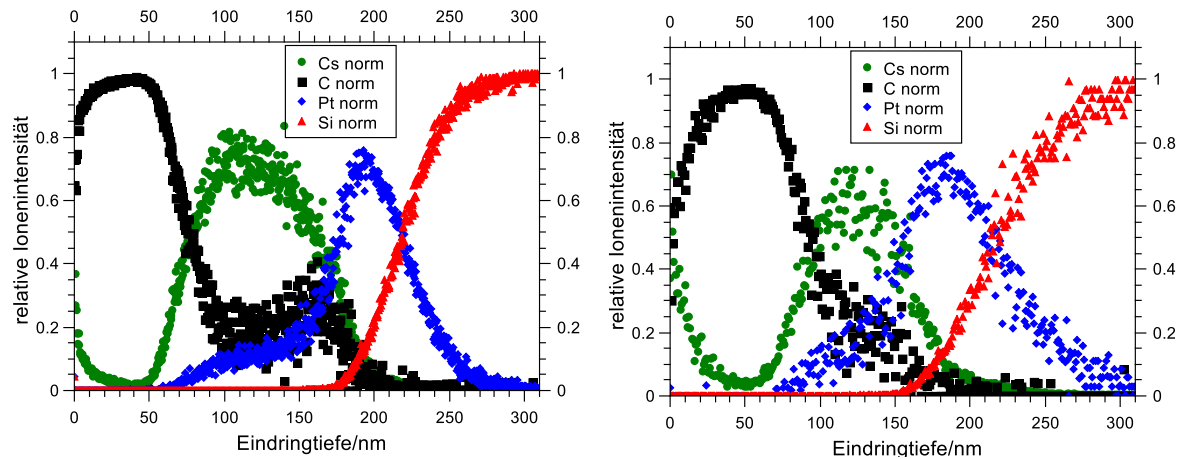


Abbildung 51: Tiefenprofil mit den relativen Intensitäten (norm) der relevanten Ionenkonzentrationen eines PPX-Films ohne NIPs (links) und mit NIPs (rechts) nach <sup>[51]</sup>.

### Chemische Zusammensetzung der ausgebildeten Interphase

Der Transport der Alkaliionen beim BIIT wird durch einen Potential- und Konzentrationsgradienten innerhalb des PPX-Films hervorgerufen <sup>[116]</sup>. Der Intensitätsverlauf des Cäsiumionensignals nimmt innerhalb des Polymers mit zunehmender Eindringtiefe stark ab. Erst nach dem Ende des PPX-Films ist ein deutlicher Anstieg in der Intensität des Signals zu verzeichnen. Ob es sich bei der Interphase um metallisches Cäsium analog zu metallischem Lithium in Li-Metall Batterien <sup>[143]</sup> handelt oder aber um eine Legierung von Cäsium und Platin als  $\text{Cs}_2\text{Pt}$  <sup>[181]</sup> oder auch  $\text{Cs}_2\text{O}$  war soll durch das Tiefenprofil in Abbildung 52 geklärt werden. Dieses separate Tiefenprofil zeigt die Präsenz von  $\text{Cs}_2^+$  an der PPX-Oberfläche und innerhalb der Interphase mit geringer Intensität an. Neben dem intensiven  $\text{Cs}^+$ -Signal konnte zudem das Fragment von  $\text{CsPt}^+$  in der Interphase ausgemacht werden. Denkbar ist, dass  $\text{Cs}_2\text{O}$  an der Oberfläche und innerhalb der Interphase durch Reaktion mit Restsauerstoff sowie  $\text{Cs}_2\text{Pt}$  in der Interphase durch Reaktion mit der aufgedampften Platinschicht gebildet worden sind. Die Vakuumbedingungen sowie die Präsenz des Platins als Reaktionsmedium sind für die Ausbildung von  $\text{Cs}_2\text{Pt}$  gegeben, lediglich in der Temperatur gibt es zur literaturbeschriebenen Synthese <sup>[182]</sup> Abweichungen von den aktuellen Messergebnissen um 150 K.

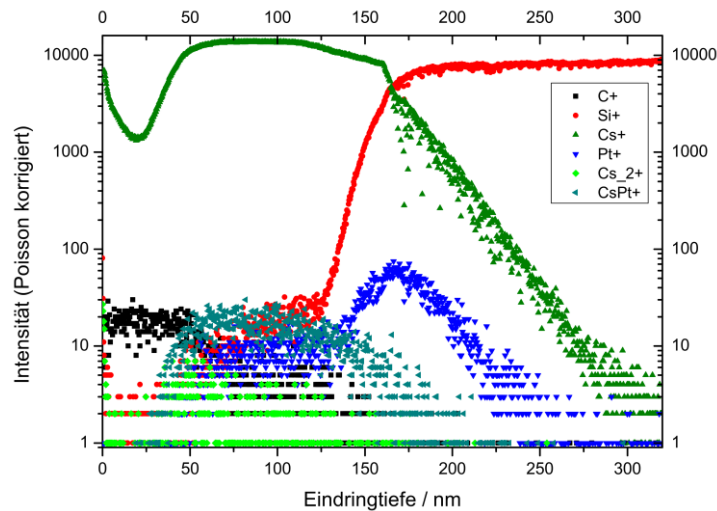


Abbildung 52: Tiefenprofil von Cs<sup>+</sup>@PPX Pt Glas mit den auftretenden Cs-Fragmenten Cs<sup>+</sup>, Cs<sub>2</sub><sup>+</sup> und CsPt<sup>+</sup>.

Weitere Experimente zur genauen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung sind in Planung, da die Entstehung der Interphase auch für die Batterieforschung hochinteressant ist. Solche Interphasen sind auch bei Alterungsprozessen in Batterien bekannt [2,134,140,143]. Dort ist die Ausbildung der SEI maßgeblich für die Funktionsfähigkeit der Batterie, deren genauen Wirkmechanismen bis dato allerdings nicht komplett erschlossen sind. Grund hierfür ist die Komplexität der SEI bedingt durch die organischen, anorganischen, kristallinen und amorphen Abscheidungsprodukte. Vor allem aber für Li-Metall Batterien [143] sind die BIIT-Langzeitbombardements interessant, da sie momentan durch dendritisches Wachstum des Lithiums an der Elektrode eine ungleichmäßige Energieverteilung besitzen und im schlimmsten Fall durch das Wachstum Kurzschlüsse entstehen<sup>[143]</sup>. Das BIIT Langzeitbombardement in Kombination mit anschließenden ToF-SIMS Untersuchungen bietet somit eine alternative Technik, die Auswirkungen einzelner Komponenten der SEI zu untersuchen und gezielt SEIs zu generieren.

### Dicke der ausgebildeten Interphase

Die dominant ausgeprägten cäsiumhaltigen Interphasen sind in Abbildung 51 dargestellt. Die Breite beider metallischer Interphasen begründet sich in den sehr langen Bombardementzeiten in Verbindung mit hohen Ionenströmen. Der Höcker des Platinsignals vor dem eigentlichen Singalpeak ist der Synthese geschuldet und ebenfalls bei Blindproben von PPX auf einem platinieren Glassubstrat dieser Charge (siehe Anhang I) gegeben. Dennoch ist die Koexistenz des Cäsiums und des Platins in beiden Proben ersichtlich, was durch eine Diffusion der

Cäsiumionen in die metallische Platinschicht oder durch die Bildung von  $\text{Cs}_2\text{Pt}$  hervorgerufen werden könnte. Werden die relativen Cäsiumionenintensitäten an der Oberfläche mit denen in der Interphase verglichen, ist für die Probe mit NIPs die  $\text{Cs}^+$ -Intensität an der Oberfläche vergleichsweise höher. Grund ist der bevorzugte Transport durch die NIPs, die nur eine begrenzte Anzahl an Cäsiumionen aufnehmen können. Werden die berechneten Dicken der gebildeten Interphase aus der eingetragenen Ladungsmenge in Tabelle 4 mit denen aus der ToF-SIMS Messung in Tabelle 11 verglichen, so ergibt sich eine Diskrepanz der Werte um einen Faktor 200 für die Probe ohne NIPs beziehungsweise ein Faktor 70 für die Probe mit NIPs.

Tabelle 11: Dicke der Interphase aus ToF-SIMS Messungen.

	<b><math>\text{Cs}^+</math>@PPX Pt Glas (D04) k. NIPs</b>	<b><math>\text{Cs}^+</math>@PPX Pt Glas (D05) NIPs</b>
<b>Via ToF SIMS ermittelte Dicke d/nm</b>	200	150

Die erhaltenen Dicken via ToF-SIMS sind aufgrund der hohen Sensitivität der Apparatur für Alkaliionen deutlich überschätzt. Zudem weisen unterschiedliche Materialien unterschiedliche Sputterraten auf. Es wird innerhalb der Tiefenprofilierung aber nur eine Sputterrate für sämtliche Materialien aufgenommen und damit eine lineare Sputterrate angenommen. Das heißt eine langsamere Sputterrate durch die  $\text{Cs}^+$ -Schicht als durch den PPX-Film oder die Platin- und Siliciumschicht führt ebenfalls zu einer Überschätzung der absoluten Dicke der gebildeten cäsiumhaltigen Interphase. Zudem geht der berechnete Wert von einer kubisch-innenzentrierten (bcc, engl. *body centered cubic*) Packung der Cäsiumionen aus, was einen Extremfall darstellt. Wie in Abbildung 52 gezeigt, können Verbindungen des Cäsiums wie  $\text{Cs}_2\text{Pt}$  und  $\text{Cs}_2\text{O}$  in der Interphase vorliegen. Die reale Dicke der ausgebildeten Interphase wird zwischen dem berechneten und dem durch ToF-SIMS ermittelten Wert liegen. Die Bestimmung der absoluten Dicke wird Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein. Das Resultat dieser Arbeit ist das erstmalige Aufzeigen der Ausbildung einer Interphase nach einem BIIT-Langzeitbombardement durch ToF-SIMS Tiefenprofilierungen. Ein weiterer zu beachtender Aspekt sind die Dickenverhältnisse der Proben mit und ohne NIPs. Wird durch die Berechnung aufgrund der Ladungsmenge ein Verhältnis von 1:3.75 (siehe Abschnitt 4.1.2) für die Interphase des Films ohne NIPs zum Film mit NIPs vorausgesagt, ergibt sich über das ToF-SIMS ein Verhältnis von 4:3 zugunsten des Films ohne NIPs. Da zur geflossenen Ladungsmenge auch der Transport von Elektronen durch das PPX zur Polymeroberfläche beitragen kann auch dies ein möglicher Grund für die Abweichung sein.

## Einfluss auf die Interphase durch den Wechsel des eingetragenen Alkaliions

Werden statt Cäsiumionen allerdings Kaliumionen als Ionenquelle verwendet und ein neuer PPX-Film derselben Charge einem Langzeitbombardement ausgesetzt, so ergibt sich eine andere Verteilung der Ionenkonzentrationen. Erneut ist eine Abnahme des Kaliumsignals (violett) mit zunehmender Eindringtiefe in den PPX-Film (schwarz) und einer anschließenden Ausbildung einer Interphase zwischen dem PPX-Film und dem platiniertem Glassubstrat zu erkennen (siehe Abbildung 53). Das Platinsignal (blau) weist allerdings eine scharfe Kante zur Grenzfläche auf und fällt mit zunehmender Sputterzeit ab. Ein Vergleich der Probe nach dem Cäsiumionenlangzeitbombardement mit einer Blindprobe (siehe Anhang I) zeigt eine deutliche Veränderung des Platinsignals. Statt eines glockenförmigen Verlaufs des Platinsignals ist beim Kaliumbombardement ein scharfer Anstieg mit dem Beginn der Platinschicht zu verzeichnen. Dieses Ergebnis lässt schlussfolgern, dass die Kaliumionen das Platin verdrängen und es sogar in das Glas verschleppen. Ein Grund hierfür kann im ähnlichen Atomradius von Platin mit 139 pm und dem Ionenradius von Kalium mit 133 pm liegen<sup>[87]</sup>. Cäsium im vorangehenden Beispiel hat hingegen einen Ionenradius von 169 pm<sup>[87]</sup>. Zur besseren Differenzierung der Anteile des Kaliumsignals im Glas und dem Anteil des Kaliums durch das Bombardement wird auf die 3D Profile im Anhang J verwiesen. Sie zeigen eine klare Abfolge von Kohlenstoff, Kalium und Platin auf, sowie die Bildung einer kaliumhaltigen Interphase zwischen dem PPX-Film und dem platinieren Glassubstrat.

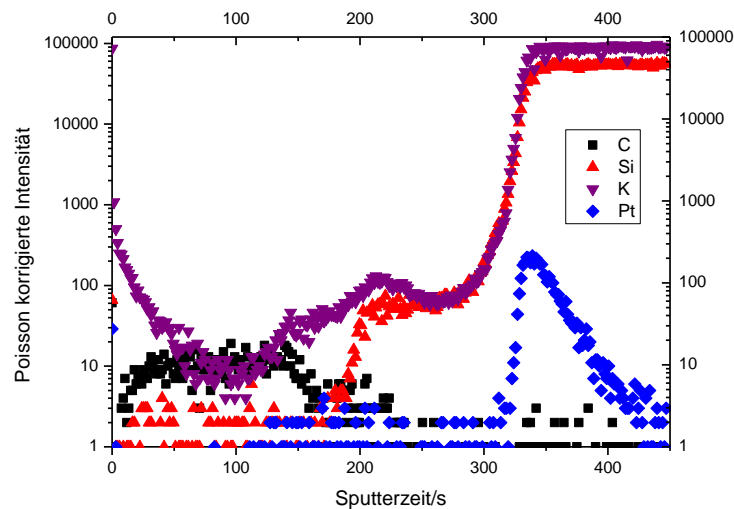


Abbildung 53: Kalium-Langzeitbombardement von K<sup>+</sup>@PPX|Pt|Glas.

## **Einfluss des Wechsels der Rückseitenelektrode auf die Ausblindung der Interphase und die Ionentransportcharakteristik**

Neben dem Wechsel des Alkaliions und dessen Einflusses auf die Transportcharakteristik sowie auf die Ausbildung der Interphase wurde in dieser Arbeit untersucht ob und welchen Einfluss das Material der Rückseitenelektroden auf den Ionentransport durch das Polymer und die Ausbildung einer Interphase an der Grenzfläche PPX|Rückseitenelektrode hat. Die Rückseitenelektroden werden dabei in zwei Klassen eingeteilt. Die unedlen Metallelektroden aus Nickel und Edelstahl einerseits und die edlen Metallelektroden Platin und Gold andererseits.

### **Auswirkungen unedler Rückseitenelektroden am Beispiel der Nickelektrode**

Langzeitmessungen an PPX-Filmen auf unterschiedlichen Substraten zeigen, dass die Wahl des verwendeten Substratmaterials einen Einfluss auf die Interphasenausbildung und den Ioneneintrag hat, wie in Abbildung 54 exemplarisch anhand von 3D Profilen des Langzeitbombardements  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Ni}$  dargestellt ist. Es wurde über einen Zeitraum von 25 Tagen bei einer Temperatur von 343 K in einem Spannungsbereich von 3 V bis 11 V durchgeführt (siehe Anhang L). Neben dem Kohlenstoffsignal, stellvertretend für den PPX-Film, sind das  $\text{Cs}^+$ -Konzentrationsprofil und die Nickelkonzentration abgebildet. Im Gegensatz zu den bisherig gezeigten Profilen auf Platinelektroden, sind Cäsiumionen hier primär an der Oberfläche abgelagert und mit geringerer Intensität als Interphase zwischen dem PPX-Film und dem Nickelsubstrat vorhanden, obwohl das Bombardement zeitlich länger ist.

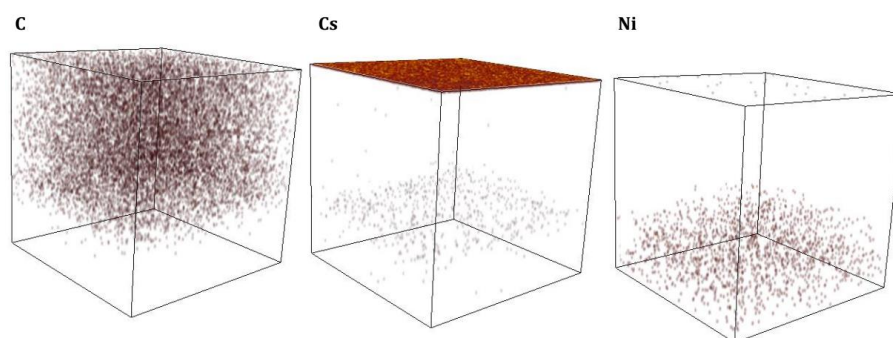


Abbildung 54: 3D Konzentrationsprofil von Kohlenstoff, Cäsium und Nickel ohne NIPs.

Dies lässt sich möglicherweise durch eine elektrochemische Betrachtung erklären. Durch den unedlen Charakter des Nickels gegenüber Kupfer, Platin und Gold, findet die Ausbildung einer blockierenden Elektrode statt, die zunehmend den Cäsiumionentransport hemmt (siehe Abbildung 55).

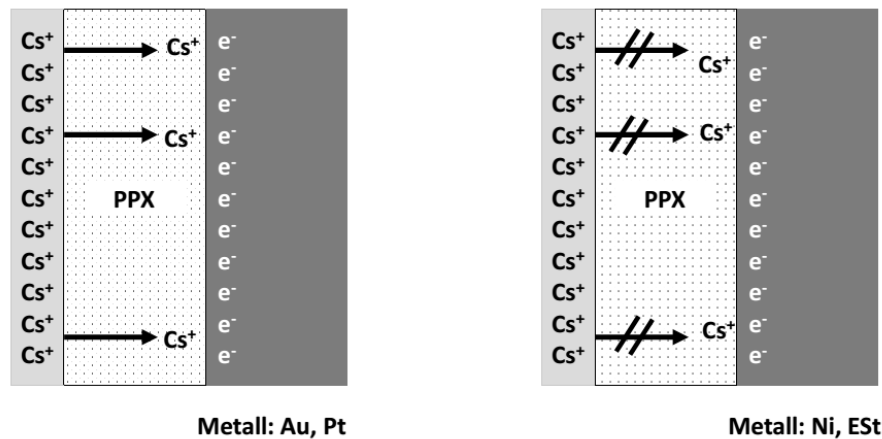


Abbildung 55: Ionentransport durch den PPX-Film bei Verwendung edler Rückseitenelektroden (links), Ausbildung einer blockierenden Elektrode für den Ionentransport bei Verwendung unedler Rückseitenelektroden (rechts).

Das würde auch erklären, warum die ausgebildete Interphase trotz längerer Bombardementzeit geringer ist als bei der Verwendung edler Rückseitenelektroden. Auffallend ist die Präsenz der Nickelintensität an der Probenoberfläche. Möglicherweise handelt es sich bei dem Nickelsignal an der Oberfläche nur um Verunreinigungen oder ein Messartefakt. Da zwischen dem Bombardement und der ToF-SIMS Messung in diesem Fall jedoch ca. 1 Jahr verstrichen war, kann es sich um Alterungsprozesse handeln. Denkbar ist dabei eine Diffusion vereinzelter Nickelionen durch die PPX-Membran an die Oberfläche. Gleiches gilt für die Verwendung von Edelstahl als Substrat (siehe Anhang K). Auch hier ist die Ablagerung der Cäsiumionen an der Oberfläche groß im Vergleich zur Größe der ausgebildeten Interphase.

Das zugehörige Tiefenprofil für Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni (ohne NIPs) ist in Abbildung 56 (oben) dargestellt. Die Intensität wurde zur besseren Visualisierung der einzelnen Signale für Kohlenstoff mit einem Faktor 3 und für Cäsium mit einem Faktor 4 multipliziert. Die cäsiumhaltige Interphase erscheint als schmaler Peak zwischen dem PPX-Film und dem Nickelsubstrat. Innerhalb des PPX-Films ist kaum Cs<sup>+</sup> zu detektieren, der Abfall der Intensität erfolgt binnen der ersten 25 nm. Die geringe Breite der cäsiumhaltigen Interphase mit niedriger Intensität und der rasche Abfall des Signals in der PPX-Schicht sprechen für die Ausbildung einer blockierenden Elektrode für den Ionentransport. Der Grund für die geringe Cäsiumionenkonzentration an der Oberfläche

lässt sich durch den Schmelzpunkt von Cäsium bei 301.6 K begründen [183]. Nach Deponierung und Neutralisation des Cäsiums auf der Oberfläche wird dieses flüssig und verbleibt nicht auf der Probenoberfläche.

Sind NIPs in einem PPX-Film auf einem Nickelsubstrat vorhanden, wird der Einfluss der blockierenden Elektrode auf den Ionentransport vermindert. Durch die Präsenz der NIPs (s. Abbildung 56 unten) bildet sich in einem 50-tägigen Langzeitbombardement eine breitere Cäsium-Interphase aus (siehe auch Anhang O). Das Diffusionsprofil der Cäsiumionen erstreckt sich durch den kompletten Polymerfilm, der Einfluss der blockierenden Elektrode scheint geringer. Zur besseren Visualisierung der einzelnen Signale wurde die Nickelintensität mit einem Faktor 0.05 und die Cäsiumionenintensität mit einem Faktor  $5 \cdot 10^{-3}$  multipliziert.

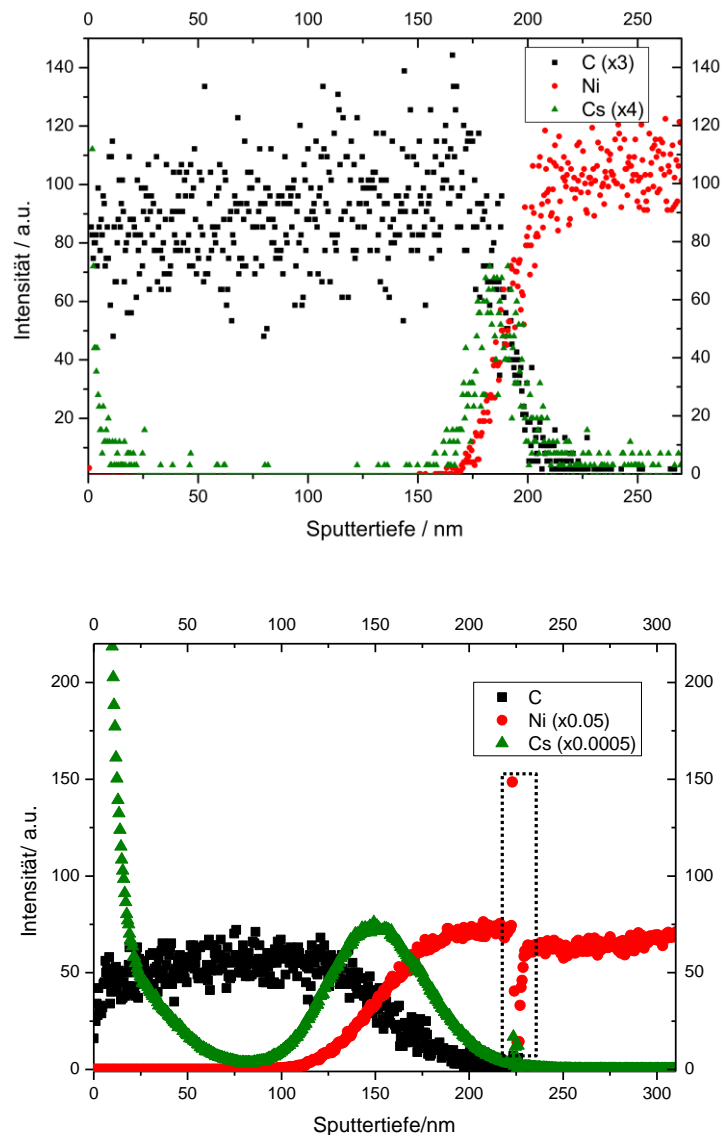


Abbildung 56: Tiefenprofil eines Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni für Film ohne NIPs (oben) und mit NIPs (unten). Der schwarze, gepunktete Bereich zeigt ein Messartefakt des ToF-SIMS an.

## **Dicke der ausgebildeten Interphase bei der Verwendung einer unedlen Rückseitenelektrode**

Beim Vergleich der Dicken der ausgebildeten Interphasen aus der Berechnung der eingetragenen Ladungsmengen (siehe Tabelle 5) einerseits und der bestimmten Dicken aus den ToF-SIMS Messungen (s. Tabelle 12) andererseits, liegt wie im Falle von  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Pt}|\text{Glas}$  eine Diskrepanz vor. Nach der eingetragenen Ladungsmenge müsste die Interphase 0.5 nm für den PPX-Film ohne NIPs sein und 2.3 nm für den PPX-Film mit NIPs. Für die Dicke der Interphasen in den ToF-SIMS Messungen wird beim Vorhandensein von NIPs ebenfalls eine größere Dicke verzeichnet als bei der Abwesenheit der NIPs (siehe Tabelle 12). Die Diskrepanz der berechneten und der gemessenen Dicken der Interphasen weist einen Faktor 50 für den Film ohne NIPs und einen Faktor 65 für den PPX-Film mit NIPs auf. Beim Vergleich der Dicken der  $\text{Cs}^+$ -Interphase zwischen  $\text{PPX}|\text{Ni}$  und  $\text{PPX}|\text{Pt}$  (s. Tabelle 4 und Tabelle 11) sind die ausgebildeten Interphasen bei der Nickelektrode schmaler. Es scheint als würde Platin als edles Metall den Ionentransport begünstigen, Nickel ihn hingegen eher hemmen. Dies würde mit dem Modell der blockierenden Elektrode für den Ionentransport bei Verwendung einer Nickelelektrode übereinstimmen. Selbst die Präsenz von NIPs im PPX-Film scheint die Blockade der Elektrode für den Ionentransport nur teilweise zu lösen, da die eingetragene Ladungsmenge im Falle der Nickelsubstrate unabhängig von der Struktur des PPX-Films geringer ist als bei der Verwendung eines Platinsubstrats.

Tabelle 12: Dicke der cäsiumhaltigen Interphase zwischen PPX-Filmen und dem Nickelsubstrat.

	<b>NiS01 NIPs</b>	<b>NiS02 k. NIPs</b>
<b>Via ToF-SIMS ermittelte Dicke d/nm</b>	150	50

## **Auswirkungen edler Rückseitenelektroden am Beispiel der Goldelektrode**

In diesem Abschnitt soll die Auswirkung von  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Au}|\text{Pt}|\text{Glas}$  und  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Au}$  auf die Ionentransportcharakteristik untersucht werden. Des Weiteren soll die ausgebildete Interphase hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung untersucht werden.

Zur Untersuchung des Eintrags von  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Au}|\text{Pt}|\text{Glas}$  wurde ein 17-tägiges Langzeitbombardement bei 25 V, einer Temperatur von 333 K mit einem Blindstrom von 2 nA durchgeführt. Aufgrund der Streuung des Kohlenstoffsignals, des Goldsignals und des Siliciumsignals zum Ende des Analyseprozesses wurden diese Konzentrationsprofile jeweils über 2 Messpunkte gemittelt (siehe Abbildung 59). Für alle Konzentrationen gilt eine Auftragung der aktuellen Konzentration an der Position  $z_i$  gegenüber dem Maximalwert der Konzentration.



Es zeigt sich eine klare Abfolge der einzelnen Phasen. Das Cäsiumionensignal zeigt eine Anreicherung an der Oberfläche und nimmt an Konzentration an Intensität mit zunehmender Eindringtiefe in den PPX-Film ab. Das Diffusionsprofil des  $\text{Cs}^+$  erstreckt sich durch das gesamte Polymer und resultiert in einer anschließenden Neutralisation der Cäsiumionen an der Grenzfläche PPX|Gold unter Ausbildung einer ca. 50 nm dicken Interphase. Es schließen sich daran eine 100 nm dicke Goldschicht und eine 100 nm dicke Platinschicht an, die beide auf einem Natriumborosilicatglas nacheinander abgeschieden worden sind. Die Tiefe des PPX-Films wird durch die Vermessung des Sputterquaders unter der Annahme einer konstanten Sputterrate ermittelt. Diese Annahme beschreibt jedoch die tatsächlichen Verhältnisse nicht vollständig, wie die 300 nm dicke Goldschicht beweist. Die Goldschicht ist etwa 3-mal so dick wie erwartet, die Platinschicht weist mit einer Dicke von 125 nm 1.25-fach zu großen Wert auf. Der Grund liegt in der Einstellung der optimalen Sputterparameter auf den an der Oberfläche befindlichen Polymerfilm. Ein interessanter Aspekt ist eine geringe Konzentration von Gold in den ersten 25 nm der Profilierung (siehe Anhang S). Sicherlich können dabei die literaturbekannten Matrixeffekte des ToF-SIMS oder die *transient effects* in Betracht gezogen werden [161],[162],[163],[184] (vgl. auch Abschnitt 2.8). Allerdings sollte die Goldschicht innerhalb der ersten 25 nm keinen Matrixeffekt auslösen, da die Dicke der Polymerschicht mehrere hundert Nanometer ist und erst dann die Goldschicht präsent ist. Eine mögliche Erklärung wäre die Deposition von Gold an der Oberfläche nach Diffusion durch die Polymermembran (siehe auch Anhang S). Die Deposition von Gold an der Oberfläche eines Festkörperelektrolyten nach Abtrag von der Goldelektrode ist literaturbekannt [185].

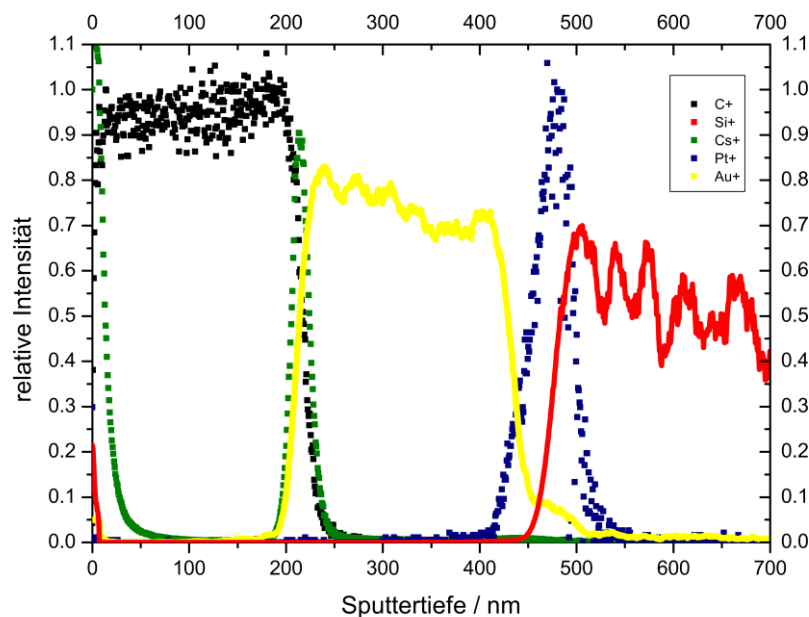


Abbildung 57: Tiefenprofil von  $\text{Cs}^+$ @PPX|Au|Pt|Glas.

Die genaue Zusammensetzung ist insbesondere in Hinblick für das Forschungsgebiet der Li-Metall-Batterien <sup>[143]</sup> und deren Leistungsfähigkeit interessant. Für die cäsiumhaltige Interphase auf einer aufgedampften Platinrückseitenelektrode konnten bereits neben dem Cs<sup>+</sup>-Signal, das Cs<sub>2</sub><sup>+</sup>-Signal und das Fragment CsPt<sup>+</sup> für die potentiellen Verbindungen wie Cs<sub>2</sub>O und Cs<sub>2</sub>Pt identifiziert werden. Nun soll die Zusammensetzung der Interphase für das Bombardement Cs<sup>+</sup>@PPX|Au|Pt|Glas untersucht werden.

Für Cäsium und Gold sind in der Literatur Bildungen von Cäsium-Gold-Legierungen in Form von CsAu, Cs<sub>3</sub>AuO und in Form von CsAu<sub>n</sub>-Clustern bekannt <sup>[186],[187],[188,189]</sup>. Deswegen sollen im Folgenden die einzelnen Cäsiumfragmente in Abbildung 58 genauer betrachtet werden. Die zugehörigen 3D Konzentrationsprofile der beteiligten Elemente sind im Anhang T zu finden. Eine cäsiumhaltige Schicht ist vor der Goldschicht als Interphase und an der Oberfläche deutlich zu erkennen, sowie in geringer Konzentration innerhalb der Goldschicht. Zudem werden in Abbildung 58 die Schichtabfolge des PPX-Films (schwarz) und der Goldschicht (gelb) zur Orientierung dargestellt. Unter Zuhilfenahme anderer Cäsiumfragmente wie Cs<sub>2</sub><sup>+</sup> und CsAu<sup>+</sup> kann die Komposition des Cäsiums an der Oberfläche und in der Interphase genauer bestimmt werden. Neben Cs<sup>+</sup> (dunkelgrüne Kreise), liegt an der Oberfläche Cs<sub>2</sub><sup>+</sup> vor, was einer Cäsiumoxidschicht zugeschrieben werden könnte. Diese kann beim Öffnen der Apparatur durch den Kontakt mit Luftsauerstoff entstanden sein. An der Interphase liegt ebenfalls Cs<sub>2</sub>O vor. Dies könnte durch eine Reaktion mit Restsauerstoff an der Goldoberfläche entstanden sein. Neben Cäsium- und Cäsiumoxid ist allerdings auch ein Peak des CsAu<sup>+</sup>-Fragments ersichtlich. Denkbar ist die Entstehung von CsAu, welches unter vermindertem Druck durch die Abscheidung des Alkalimetalls auf einer zuvor abgeschiedenen Goldschicht entsteht <sup>[189]</sup>. Neben der Entstehung von CsAu ist auch die Entstehung von Cs<sub>3</sub>AuO möglich, welches durch Reaktion von CsO<sub>2</sub> mit CsAu unter Cs-Überschuss <sup>[190]</sup> in Form des Ioneneintrags durch das BIIT entstehen könnte. Durch den ionischen Charakter des Goldes in der Verbindung CsAu könnte auch die Mobilität von Au<sup>-</sup> erklären und damit auch die Präsenz von Gold an der Oberfläche (siehe Anhang S) des PPX-Films <sup>[190,191]</sup>. Bei Vergleichsmessungen auf einer massiven Goldelektrode konnte allerdings keine Bildung einer CsAu-Legierung festgestellt werden (siehe Anhang Q). Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass die aufgedampfte Goldschicht nicht so stark am platinieren Glassubstrat haftet und damit leichter Legierungen mit den Cäsiumionen bildet.

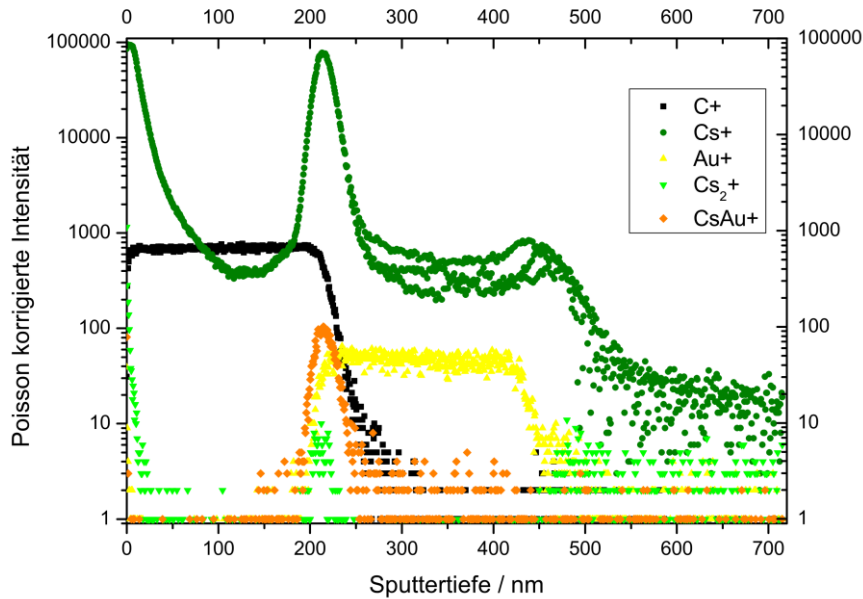


Abbildung 58: Tiefenprofil der Cäsiumfragmente Cs<sup>+</sup> (dunkelgrün), Cs<sub>2</sub><sup>+</sup> (hellgrün), CsAu<sup>+</sup> (orange), von Gold (gelb) und PPX (schwarz).

### Homogenität der PPX-Filme auf verschiedenen Metallsubstraten

Um zu bestätigen, dass die Strom-Spannungs-Kurven in Abschnitt 4.1.3 wirklich von der verwendeten Rückseitenelektrode beeinflusst werden und nicht durch strukturelle Unterschiede in den PPX-Filmen bedingt sind, wurden ToF-SIMS Profile der Filme auf Edelstahl, Nickel, Gold und Platin analysiert. Die 3D Tiefenprofile von Cs<sup>+</sup>@PPX|Pt|Glas sind in Abbildung 46 dargestellt. In Abbildung 59 sind die 3D Ionenkonzentrationsprofile von Kohlenstoff als Indikator für den PPX-Film und Cäsium für den Ioneneintrag auf einem Goldsubstrat (oben), einem Edelstahlsubstrat (Mitte) und einem Nickelsubstrat (unten) dargestellt. Das Cäsiumionenkonzentrationsprofil dient dabei als Indikator für die strukturelle Beschaffenheit des PPX-Films (siehe Abschnitt 4.1.4). Für die vier untersuchten PPX-Filme auf den unterschiedlichen Substraten ist stets eine homogene Verteilung der Cäsiumionen innerhalb des Sputterquaders zu verzeichnen. Die Existenz von NIPs ist hingegen nicht festzustellen. Dennoch sind zwischen den Cäsiumionenprofilen Unterschiede zu erkennen. Bei Cs<sup>+</sup>@PPX|Pt|Glas (siehe Abbildung 46) ist sowohl eine homogene Cs<sup>+</sup>-Verteilung durch den gesamten PPX-Film zu verzeichnen, als auch die Existenz einer ca. 100 nm dicken homogenen Interphase. Die Cäsiumionenverteilung bei der Verwendung einer Goldrückseitenelektrode ist ähnlich, die Cäsiumionen befinden sich aber hauptsächlich an der Oberfläche und in der 50 nm dicken Interphase. Der PPX-Film auf dem Edelstahlsubstrat weist eine Anreicherung der Cäsiumionen an

der Oberfläche auf. Die Eindringtiefe der Cäsiumionen beträgt dabei die Hälfte der Schichtdicke des Polymerfilms. Eine Interphase ist nicht zu sehen, was allerdings dem Ablösen des PPX-Films vom Edelstahlsubstrat geschuldet ist (s. Anhang 0). Bei Nickel als Substrat sind eine schwache Ausbildung einer Cäsiuminterphase sowie eine Anlagerung der Cäsiumionen an der Probenoberfläche zu sehen. Innerhalb des PPX-Films ist die Präsenz von Cäsiumionen nur in Spuren zu verzeichnen.

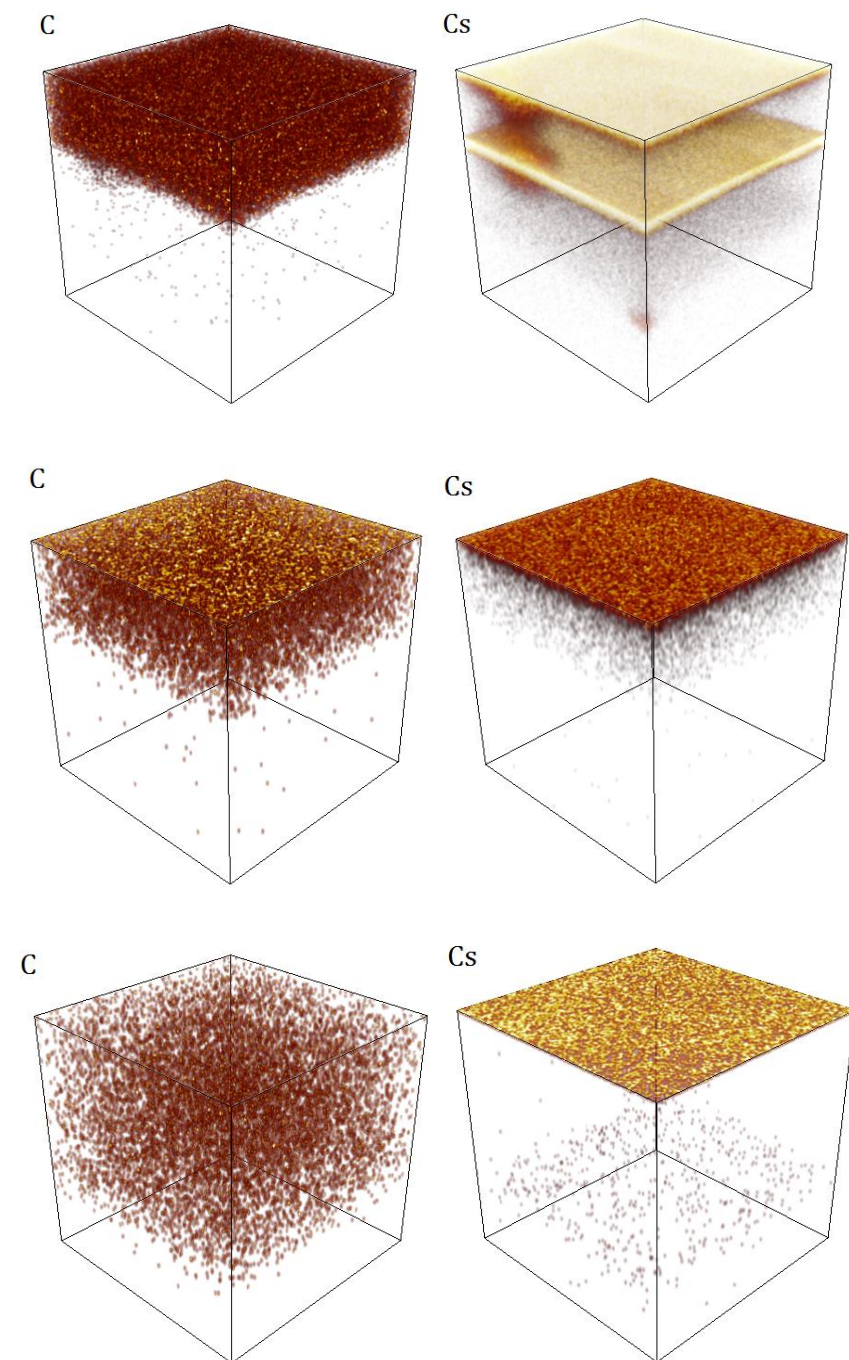


Abbildung 59: 3D Konzentrationsprofile von C und Cs für Cs<sup>+</sup>@PPX|Au|Pt|Glas (oben), Cs<sup>+</sup>@PPX|ESt (Mitte), Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni (unten).

Wie bereits unter Abschnitt 4.1.2 erwähnt, könnte die unterschiedliche  $\text{Cs}^+$ -Konzentrationsverteilung möglicherweise durch unterschiedlich starke Ladungsträgerleitung begründet werden. Sind keine NIPs in den PPX-Filmen vorhanden, so erfolgt bei der Verwendung edler Metallsubstrate für die Rückseitenelektrode eine gute Ionenleitung. Die Neutralisation der Cäsiumionen erfolgt an der Grenzfläche PPX-Metallsubstrat unter Ausbildung einer Interphase. Bei der Verwendung von unedlen Metallen wie Nickel und Edelstahl findet in *bulk* dominierten PPX-Filmen wenig Ionentransport durch den PPX-Film statt. Die ausgebildete Interphase ist nur sehr schwach ausgeprägt. Das Alkaliion ist hauptsächlich an der Probenoberfläche vorhanden. Ein Erklärungsansatz könnte die Ausbildung einer blockierenden Elektrode für den Ionentransport bei der Verwendung unedler Metalle für die Rückseitenelektrode sein. Der Ionentransport kommt zunehmend zum Erliegen, die ausgebildete Interphase ist dadurch nur schwach ausgeprägt.

#### **Inhomogenität der PPX-Filme auf einem Kupfersubstrat**

Zur Prüfung der Homogenität von  $\text{M}^+@\text{PPX}|\text{Cu}$  für das Bombardement mit verschiedenen Alkaliionen  $\text{M}^+$  wurden ToF-SIMS Tiefenprofilierung angefertigt. Für das Bombardement von  $\text{K}^+@\text{PPX}|\text{Cu}$  ergibt sich die Ausbildung einer homogenen Interphase zwischen dem PPX-Film und dem Kupfer (siehe Abbildung 60). Der Charakter der Interphase kann, wie bereits erwähnt, als Indikator für die Struktur des PPX-Films gesehen werden. Durch den langen Zeitraum zwischen BIIT Experiment und der ToF-SIMS Messung von etwa einem Jahr lassen sich erste Alterungsprozesse erkennen. Die Kupferionen sind in geringem Maße durch den PPX-Film an die Oberfläche diffundiert.

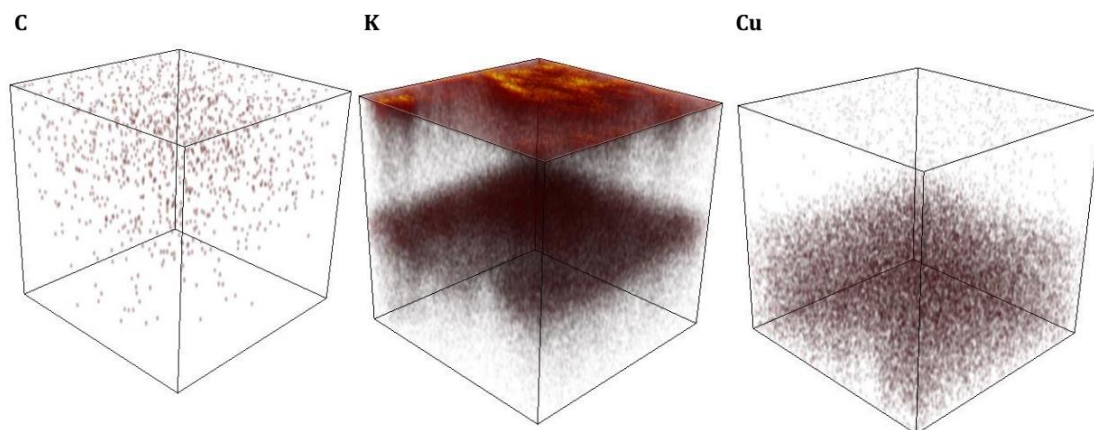


Abbildung 60: 3D Profile des  $\text{K}^+@\text{PPX}|\text{Cu}$ .



Für das Langzeitbombardement  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Cu}$  ergeben sich die 3D Profile in Abbildung 61. Die Verteilung der Cäsiumionenkonzentration ist in den vereinzelt NIPs erhöht, und setzt sich bis ins Kupfersubstrat fort. Eine separate Interphase ist nicht ersichtlich, da die Defekte im Kupfersubstrat scheinbar mit Cäsiumionen aufgefüllt werden. Die Strom-Spannungs-Charakteristik (siehe Abschnitt 4.1.3) ergibt dennoch einen quadratischen Zusammenhang, der für den *bulk* dominierten Transport spricht. Das heißt, dass die NIPs nicht den PPX-Film und die Transportcharakteristik dominieren, jedoch zu einem erhöhten Neutralisationsstroms gegenüber einem PPX-Film ohne NIPs führen könnten. Zudem sei auf die *top view* Signale (in die Sputtertiefe aufintegrierte 2D Ionensignale) der Ionen Cäsium, Kalium und Natrium im Anhang M verwiesen, die eine Koexistenz der drei Ionen innerhalb der einzelnen NIPs anzeigen. Diese können zusätzlich zum detektierten Gesamtionensignal beitragen und den größeren Wert des detektierten Ionenstroms  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Cu}$  im Vergleich zum  $\text{K}^+$ - und  $\text{Rb}^+$ -Bombardement auf gleiche PPX-Filme auf Kupferelektroden erklären.

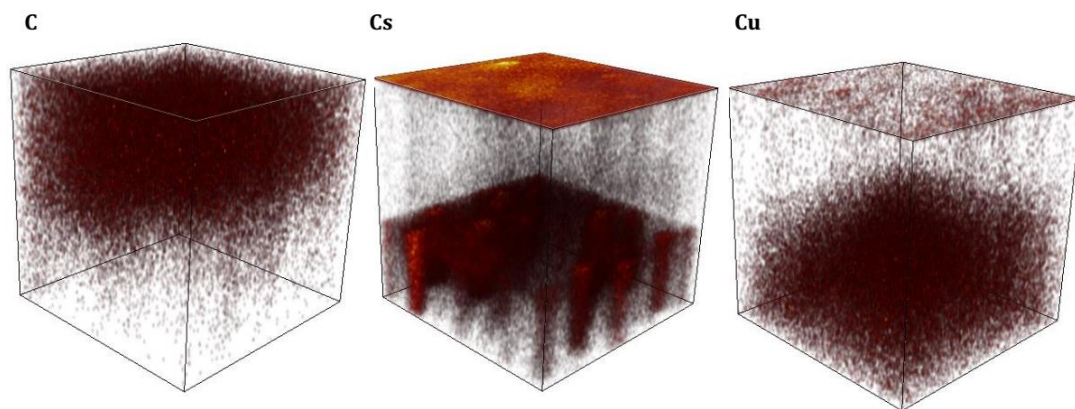


Abbildung 61: 3D Konzentrationsprofile des  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Cu}$ .

Zur Überprüfung des Einflusses den der Wechsel des Emitterions auf die Transportcharakteristik ausübt, wurde neben dem Kalium- und Cäsiumbombardement ein Langzeitbombardement  $\text{Rb}^+@\text{PPX}|\text{Cu}$  durchgeführt (s. Abbildung 62). Die Rubidiumkonzentration in der Interphase weist eine sehr homogene Verteilung auf, der PPX-Film ist damit homogen. Als Resümee der Strom-Spannungs-Kurven aus Abschnitt 4.1.3 und den hier erhaltenen ToF-SIMS 3D Konzentrationsprofilen kann gezogen werden, dass aufgrund der Defekte in der Kupferelektrode bei  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Cu}$ , eigentlich nur die Strom-Spannungs-Kurven von  $\text{Rb}^+@\text{PPX}|\text{Cu}$  und  $\text{K}^+@\text{PPX}|\text{Cu}$  miteinander verglichen werden können. Der detektierte Ionenstrom ist für  $\text{K}^+@\text{PPX}|\text{Cu}$  höher als bei  $\text{Rb}^+@\text{PPX}|\text{Cu}$ . Da beide PPX-Filme die gleiche Dicke besitzen könnte der unterschiedlich hohe Ionenstrom gemäß Gleichung (22) über die

unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Kalium und Cäsium erklärt werden. Dies wäre in Übereinstimmung zur Alkaliionendiffusion in Glassystemen [21,179,180].

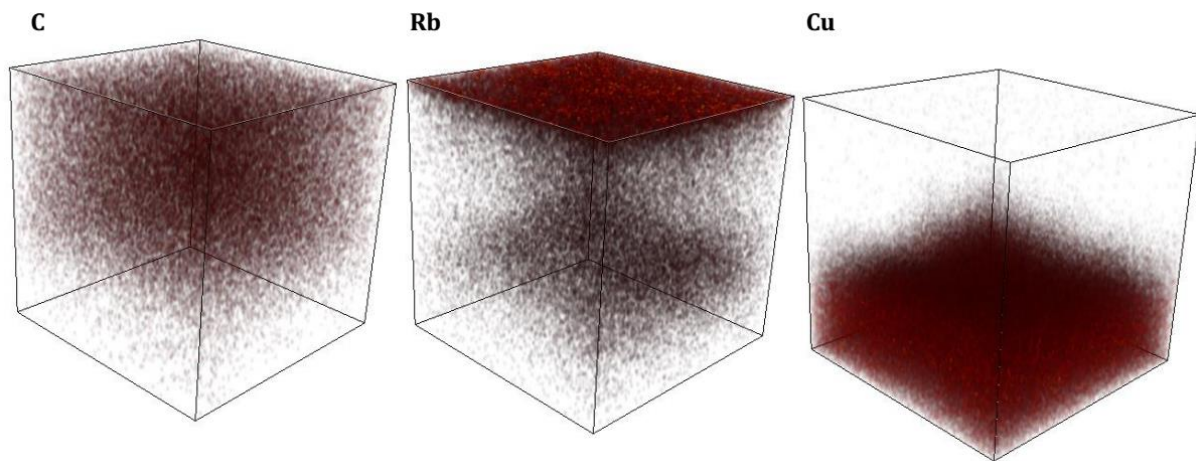


Abbildung 62: 3D Konzentrationsprofile von  $\text{Rb}^+$ @PPX|Cu.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ein Langzeitbombardement eines PPX-Films unabhängig vom verwendeten Alkaliion in der Ausbildung einer Interphase resultiert. Sie ist die Folge der Neutralisation von Ionen an der Grenzfläche zwischen dem PPX-Film und dem metallischen Substrat. Die Dicke der Interphase ist dabei abhängig von der Höhe des Blindstroms, der Zeitdauer des Bombardements, der Struktur des Polymers und dem Material der Rückseitenelektrode. Die Art der Rückseitenelektrode bestimmt scheinbar, ob der Neutralisationsprozess der Alkaliionen bevorzugt an der Grenzfläche des Metalls und des Polymers stattfindet oder an der PPX-Oberfläche und wie dick die ausgebildete Interphase ist. Konnte in früheren Arbeiten an PPX-Filmen mit Dicken über 1  $\mu\text{m}$  lediglich das Diffusionsprofil der Alkaliionen in den PPX-Film betrachtet werden, so liefern die Untersuchungen an maximal 400 nm dicken Filmen zusätzliche Erkenntnisse. Durch die dünnen PPX-Filme ist eine Profilierung bis auf die Rückseitenelektrode möglich. Dadurch konnte in dieser Arbeit erstmalig durch BIIT-Langzeitbombardements die Ausbildung einer Interphase, analog zu einer SEI, an der Phasengrenze PPX|Metall beobachtet und visualisiert werden. Das BIIT-Experiment erlaubt eine kontrollierte Ausbildung einer Interphase. Dadurch ist es möglich zukünftig Beiträge für Li-Metall-Batterien zu liefern, die momentan unter dem dendritischen Wachstum des Lithiums an der Elektrode unter einer inhomogenen Stromverteilung und der Anfälligkeit für Kurzschlüsse neigen [143]. Aber auch für die SEIs könnten gezielte Experimente mittels BIIT Beiträge zum Verständnis liefern. Der Einfluss der einzelnen Komponenten der SEI auf die Leistungsfähigkeit der Batterie ist bis dato nicht vollständig aufgeklärt. Dazu wären BIIT Experimente mit einem

gezielten Eintrag typischer Lithiumionenbatteriematerialien wie  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in Form eines Lithiumionenbombardements oder dem Einbringen einer  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Schicht als Interphase zwischen dem PPX-Film und der metallischen Rückseitenelektrode denkbar.

### **Mischbarkeit von Alkalimetallen durch BIIT**

Mittels BIIT können die (Un)Mischbarkeiten von Alkalimetallen durch Langzeitbombardements untersucht werden. Dies wurde durch zwei konsekutive Ionenbombardements verschiedener Alkaliionen realisiert. Das nacheinander abfolgende Bombardement von  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Ni}$  und daran anschließend von  $\text{K}^+@(\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Ni})$  über einen Zeitraum von insgesamt 24 d ist in Abbildung 63 dargestellt. Der Verlauf der Kohlenstoffkonzentration als Indikator für den PPX-Film ist in schwarz aufgezeigt, der rote Verlauf zeigt die Nickelkonzentration des Substratmaterials an. Trotz nacheinander abfolgenden Bombardements der beiden Alkaliionen erfolgt die Ausbildung einer gemeinsamen Interphase zwischen PPX-Film und dem Nickelsubstrat anstatt einer Abfolge einer Cäsiuminterphase gefolgt von einer Kaliuminterphase, was auch denkbar hätte sein können. Beide Alkaliionen liegen vollkommen durchmischt vor. Das kann durch die 3D Tiefenprofile im Anhang N bestätigt werden, die ebenfalls einen simultanen Verlauf der beiden Alkaliionensignale aufzeigen. An der Oberfläche ist ebenfalls eine Vergesellschaftung beider Alkalimetalle zu verzeichnen. Dennoch kann der zeitlich unterschiedliche Verlauf der Alkaliionen ausgemacht werden, obwohl eine Vermischung beider Elemente stattfand. Das  $\text{Cs}^+$ -Konzentrationsprofil ist an der Oberfläche gegenüber dem Kaliumionensignal in geringerer Intensität vorhanden. Dafür ist das Cäsiumsignal innerhalb des Polymerfilms im Vergleich zu dem Kaliumionensignal erhöht. Bei 100 nm Sputtertiefe schneiden sich die beiden Alkaliionensignale. Das Kaliumionensignal fällt nun wesentlich stärker ab als das Cäsiumionensignal. Obwohl keine Ausbildung von separaten Schichten durch konsekutives Alkaliionenbombardement entsteht, kann über die ToF-SIMS Profilierung auf die zeitliche Abfolge des Bombardements rückgeschlossen werden. Denkbar wäre, analog zu Arbeit an den Calciumphosphatgläsern <sup>[21]</sup>, das getrennte Vorliegen der Interphasen, wenn zuerst das Langzeitbombardement mit dem kleineren, schneller diffundierenden Kaliumion und dann das Cäsiumbombardement durchgeführt werden würde.



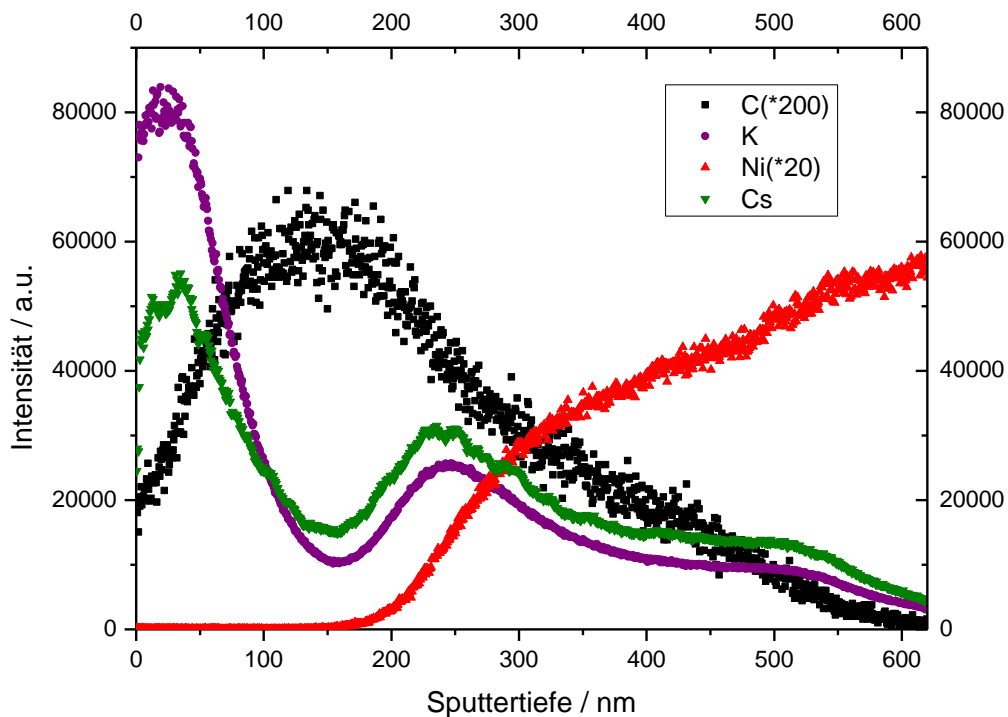


Abbildung 63: Langzeitbombardement eines deponierten PPX-Films auf einem Nickelsubstrat mit Cäsium- und Kaliumionen.

Im Gegensatz dazu ist bereits in Abbildung 53 das Langzeitbombardement eines deponierten PPX-Films auf einem platinieren Glassubstrat mit Kaliumionen dargestellt worden. Dort tritt keine Vermischung mit den eingetragenen Alkaliionen auf. Die Alkaliionen befinden sich als SEI vor der metallischen Rückseitenelektrode (Pt) und drücken die Platinschicht in das Glassubstrat, was sich durch die scharfe Kante im Platinsignal äußert. Liegen zwei aufeinanderfolgende metallische Schichten in Form einer 100 nm dicken Goldschicht und einer 100 nm dicken Platinschicht vor, so bewirkt ein Cäsiumionenbombardement keine Veränderung der Phasenabfolge beider metallischer Schichten. Jedoch konnten in der ausgebildeten Interphase Fragmente von  $\text{CsAu}^+$  nachgewiesen werden, die für die Ausbildung von CsAu sprechen könnte. Zur Bestätigung, dass es sich bei den Alkaliionenpeaks zwischen dem PPX-Film und der metallischen Rückseitenelektrode tatsächlich um die Ausbildung einer Interphase handelt und nicht um ein Artefakt des ToF-SIMS, sind Alkaliionenbombardements auf reinen metallischen Elektroden durchgeführt worden (siehe Anhang I).

#### 4.1.5 Ergebnisse der Bestimmung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom verwendeten Substrat

Durch temperaturabhängige Messungen der Strom-Spannungs-Kurven können gemäß Gleichung (80) die Aktivierungsenergie für den Ionentransport und gemäß Gleichung (35) die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Anknüpfend an frühere Arbeiten [11],[117], in denen die Aktivierungsenergie des Kaliumionentransports eines 2.72 µm dicken deponierten PPX-Films auf einem Kupfersubstrat bestimmt wurde, wurden in dieser Arbeit die Aktivierungsenergie für den Cäsiumionentransport durch deponierte PPX-Filme auf einem Nickel- bzw. einem Edelstahlsubstrat bestimmt. Durch Einsetzen von Gleichung (35) in Gleichung (12) und anschließendem Umstellen ergibt sich:

$$\frac{I_{det}}{U_R^2} = \frac{9ZeA\varepsilon_0\varepsilon_r}{8L^3k_bT} \cdot D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung (80)}$$

Eine Multiplikation von Gleichung (80) mit der Temperatur T und anschließendem Logarithmieren ergibt Gleichung (81):

$$\ln\left(\frac{I_{det}}{U_R^2} \cdot T\right) = \ln\left(\frac{9ZeA\varepsilon_0\varepsilon_r D_0}{8L^3k_b}\right) - \left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung (81)}$$

Die Auftragung von  $\ln\left(\frac{I_{det}}{U_R^2} \cdot T\right)$  gegen den Reziprokwert der Temperatur ermöglicht es aus der Steigung die Aktivierungsenergie zu ermitteln und aus dem Achsenabschnitt die Materialkonstante  $D_0$ . Über Gleichung (35) lassen sich die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten ermitteln.

#### Aktivierungsenergie von Cs<sup>+</sup>@PPX|EST

In Abbildung 64 sind die temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Kurven für die BIIT-Messung von Cs<sup>+</sup>@PPX|EST im Spannungsbereich von 5 V bis 32 V dargestellt. Bei sämtlichen Temperaturen lassen sich die Strom-Spannungs-Kurven mit einer quadratischen Approximation beschreiben. Insbesondere bei höheren Repellerspannungen über 20 V ist der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Größe des detektierten Ionenstroms ersichtlich. Eine Erhöhung

der Probentemperatur resultiert in einem erhöhten detektierten Gesamtstrom durch einen erhöhten temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten (vgl. Gleichung (35)). Generell ist der Trend des Temperatureinflusses auf den Ionenstrom bei höheren Repellerspannungen besser zu sehen <sup>[11],[117]</sup>. In den Messungen wird allerdings auf eine weitere Erhöhung der Repellerspannung verzichtet, um Durchbrüche der Membran (s. Abschnitt 4.1.7) zu vermeiden, die zu einer irreversiblen Schädigung der Films führen würden.

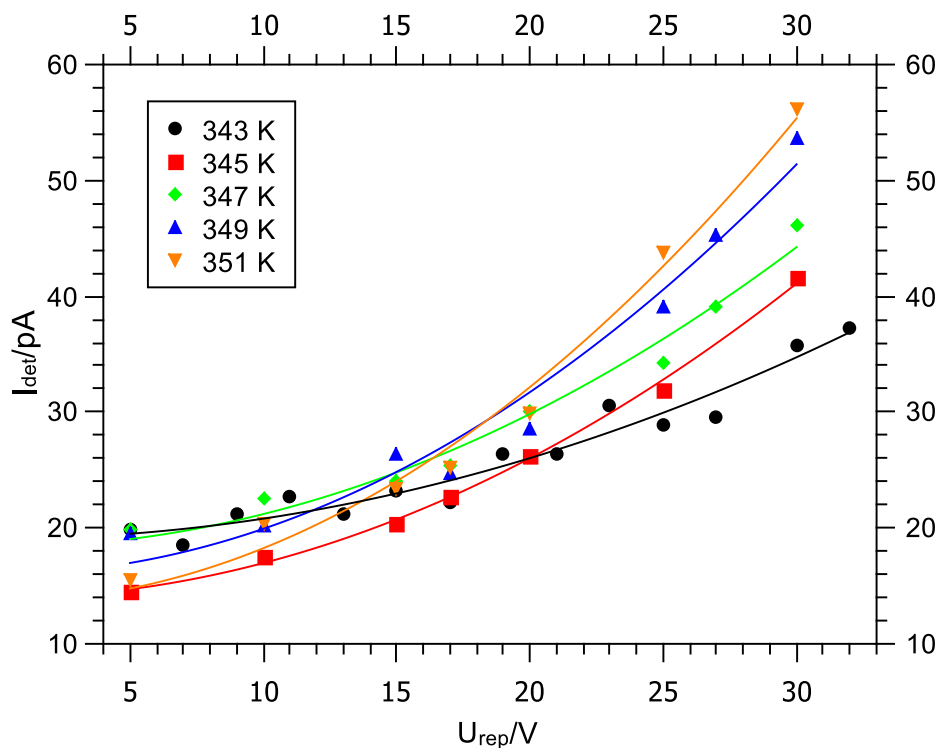


Abbildung 64: Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kurven für Cs<sup>+</sup>@PPX|ESt.

Aus der linearen Regression des detektierten Ionenstroms gegenüber dem Quadrat der Repellerspannungen wurde die Steigung ermittelt, die zur Bestimmung der Aktivierungsenergie notwendig ist (s. Anhang U). Die Ermittlung der Aktivierungsenergie erfolgte schließlich gemäß Gleichung (81) aus der Steigung (s. Abbildung 65). Für den Cs<sup>+</sup>@PPX|ESt ergibt sich eine Aktivierungsenergie  $E_{\text{Akt}} = 0.999 \text{ eV} \pm 0.198 \text{ eV}$ . Die Materialkonstante  $D_0$  lässt sich aus dem Achsenabschnitt bestimmen und beträgt  $1.03 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

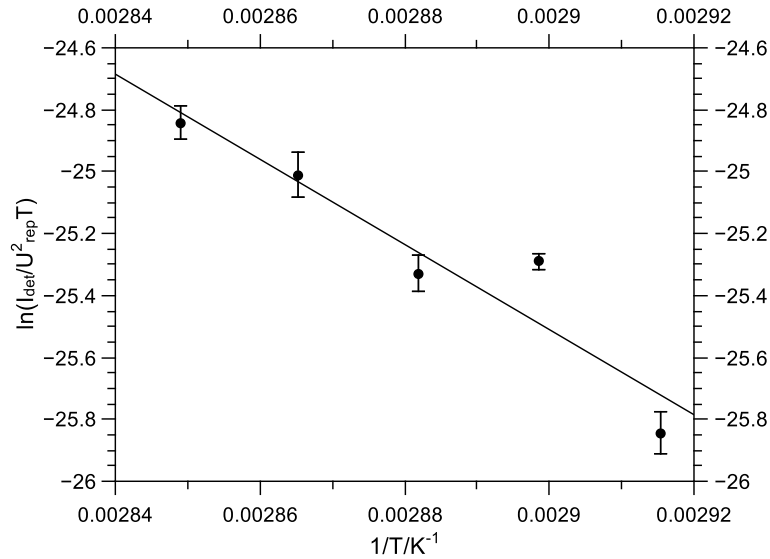


Abbildung 65: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie von Cs<sup>+</sup>@PPX|ESt.

Die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten für den Transport lassen sich mithilfe von Gleichung (35) berechnen und sind im Temperaturbereich von 343 K bis 351 K in Tabelle 13 dargestellt. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass sich eine Verdoppelung des Diffusionskoeffizienten bei einer Temperaturerhöhung von ca. 6 K ergibt.

Tabelle 13: Diffusionskoeffizienten von Cs<sup>+</sup>@PPX|ESt.

Temperatur/K	Diffusionskoeffizient/10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
343	4.00
345	5.05
347	6.35
349	7.97
351	9.98

Im Vergleich zu früheren Arbeiten [11],[117], die K<sup>+</sup>@PPX|Cu hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit untersucht haben, ist die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur vergleichsweise gering. Dort bewirkt eine Temperaturerhöhung um 10 K eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten um einen Faktor 21. Der Grund für den enormen Einfluss der Temperatur auf die Diffusionskonstante ist bei diesen Untersuchungen die hohe Aktivierungsenergie von 2.74 eV [11]. Die Aktivierungsenergie des Cäsiumionentransport durch einen PPX-Film auf einem Edelstahlsubstrat liegt allerdings bei 0.999 eV, was vergleichbar mit Aktivierungsenergien des Alkaliionentransports durch Gläser ist [22],[192],[193],[148]. Ein möglicher Grund sind strukturelle Unterschiede in den untersuchten PPX-Filmen und damit verbundenen

unterschiedlich hohe Aktivierungsbarrieren für das thermisch aktivierte *hopping*. Die Größenabhängigkeit vom Alkaliion auf die Höhe der Aktivierungsenergie [21],[179],[180] konnte nicht bestätigt werden, da das Cäsiumion größer als das Kaliumion ist, die Aktivierungsenergie jedoch kleiner ist. Vielmehr werden wahrscheinlich strukturelle Gegebenheiten, beeinflusst durch das Aufwuchsverhalten des Polymers auf dem jeweiligen Metallsubstrat, die dominierende Rolle spielen [48]. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von strukturellen Unterschieden ist in der Literatur für unterschiedliche Glassysteme beschrieben [21,169,179,180]. So ergeben sich Werte von 0.74 eV für den Cäsiumionentransport in cäsiumhaltigen Phosphatgläsern bis zu 2.74 eV für die Cäsiumdiffusion in Albitgläsern [180]. Zudem konnten in dieser Arbeit massive strukturelle Unterschiede des PPX-Films für die Transportcharakteristik durch verschiedene Anteile an NIPs sowie der Einfluss der verwendeten Rückseitenelektrode herausgearbeitet werden.

### Bestimmung der Aktivierungsenergie von Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni

Neben der temperaturabhängigen Messung von Cs<sup>+</sup>@PPX|ESt, ist die Untersuchung des temperaturabhängigen Cäsiumionentransports Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni untersucht worden. Die Strom-Spannungs-Kurven der Messungen für die Temperaturen von 343 K bis 349 K sind in Abbildung 66 dargestellt. Die Strom-Spannungs-Kurven lassen sich durch eine quadratische Approximation mit dem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  im Bereich von 0.95 bis 0.99 für alle Temperaturen beschreiben. Wiederum bewirkt die Erhöhung der Temperatur eine Erhöhung des detektierten Ionenstroms.

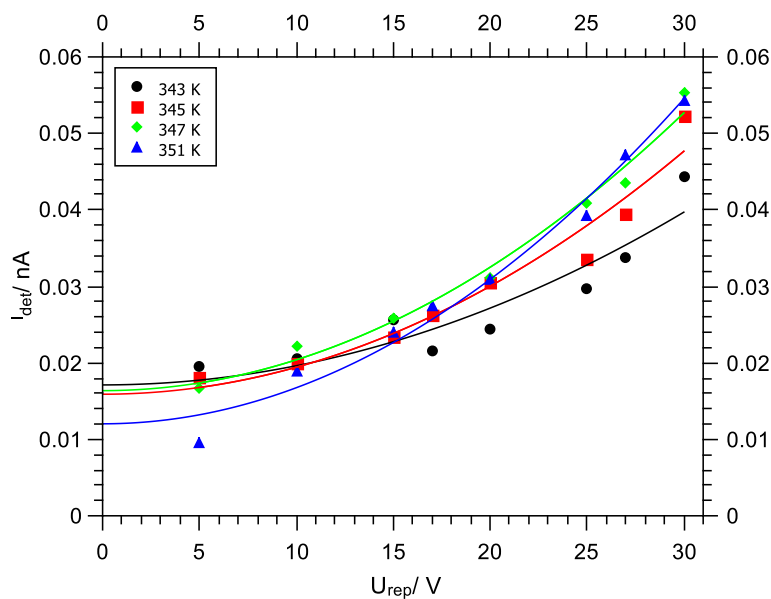


Abbildung 66: Strom-Spannungs-Kurven des temperaturabhängigen Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni.

Durch die Ermittlung der Steigung aus der Auftragung des detektierten Ionenstroms  $I_{\text{det}}$  gegenüber dem Quadrat der Repellerspannung (s. Anhang V) und durch die Verwendung von Gleichung (81) konnte die Aktivierungsenergie für  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Ni}$  aus der Steigung bestimmt werden (s. Abbildung 67). Die Aktivierungsenergie beträgt  $0.551 \text{ eV} \pm 0.135 \text{ eV}$  und ist damit nur halb so groß wie der Wert der Aktivierungsenergie für den Transport  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{ESt}$  und für den Transport von Alkaliionen durch Calciumphosphatgläser <sup>[169][194][148],[193]</sup>. Der Wert entspricht dem Kaliumionentransport durch Polymerelektrolytmembranen (s. Abschnitt 4.2.4) und ist in der Literatur für andere Polymersysteme ein gängiger Wert für thermisch aktiviertes *hopping* <sup>[195,196,196]</sup>. Die Materialkonstante  $D_0$  ergibt sich aus dem Achsenabschnitt der linearen Regression (siehe Abbildung 67) und beträgt  $4.14 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Damit ist der Wert der Materialkonstante wiederum um einen Faktor  $10^4$  kleiner im Vergleich zur Messung des PPX-Films auf dem Edelstahlsubstrat. Möglich ist, dass sich neben der Ausbildung der blockierenden Elektrode für den Ionentransport bei der Verwendung einer Nickelrückseitenelektrode (siehe Abschnitt 4.1.4) eine Veränderung des Transportmechanismus ergibt und Elektronenleitung durch den PPX-Film auftritt. Dies könnte ein möglicher Grund für die kleinen Aktivierungsenergien sein. Der Transport von Elektronen durch das Polymermaterial an die Probenoberfläche wäre dabei denkbar. Diese Vermutung könnte durch die 3D Konzentrationsverteilung in Abbildung 54 und das Tiefenprofil in Abbildung 56 untermauert werden. Die Anlagerung der Cäsiumionen erfolgt hauptsächlich an der Polymeroberfläche, fällt binnen 50 nm Sputtertiefe innerhalb des PPX-Films auf null ab und die cäsiumhaltige Interphase ist nur schwach ausgeprägt.

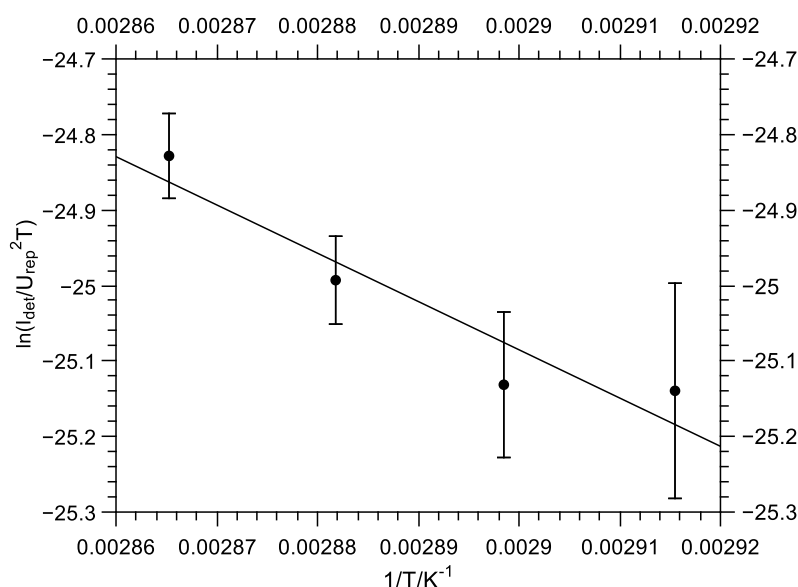


Abbildung 67: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Ni}$ .

Durch die Materialkonstante  $D_0$  können die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Temperaturen ermittelt werden. Die Werte sind in Tabelle 14 aufgeführt. Die Größe des Diffusionskoeffizienten ändert sich kaum durch eine Erhöhung der Temperatur. Der Diffusionskoeffizient ist dafür im Vergleich zur vorherig diskutierten Messungen 4 bis 6 Größenordnung höher. Dies bedingt sich durch die kleine Aktivierungsenergie für den Ladungsträgertransport von 0.555 eV.

Tabelle 14: Diffusionskoeffizienten von  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Ni}$ .

Temperatur/K	Diffusionskoeffizient/ $10^{-10}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$
343	3.33
345	3.71
347	3.71
349	4.13

#### 4.1.6 Einfluss der Anzahl der Beschichtungen

Bei freistehenden PPX-Membranen, die mit gepulsten Ionenstrahlen bestrahlt werden, ergibt sich in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungsprozesse ein unterschiedliches Verhalten in der Transportcharakteristik, mit verschiedenen Anteilen des ballistischen und des diffusiven Ionentransports <sup>[11]</sup>. Die Transportcharakteristik wird von der ersten Schicht beeinflusst. In dieser Arbeit sollte deshalb der Einfluss der Anzahl der Beschichtungsschritte an deponierten Membranen untersucht werden. Dazu wurden 400 nm dicke PPX-Membranen einerseits innerhalb eines (S, engl. *single*) und andererseits innerhalb von zwei (D, engl. *double*) Beschichtungsprozessen hergestellt und anschließend gemäß BIIT untersucht. Im Gegensatz zu den freistehenden PPX-Membranen, konnte an deponierten Filmen allerdings kein Unterschied in den Strom-Zeit- oder den Strom-Spannungs-Kurven durch die Anzahl der Beschichtungsprozesse ausgemacht werden. Größeren Einfluss haben hingegen strukturelle Unterschiede im PPX-Film, hervorgerufen durch das Auftreten von NIPs, welche durch die unterschiedlichen Bedingungen während des Herstellungsprozesses und durch die Wahl des Substrats entstehen (siehe Abschnitte 4.1.2 bis 4.1.4).

#### 4.1.7 Intaktheitskriterien für PPX-Filme/Alterungsprozesse

Das BIIT-Experiment eignet sich nicht nur hervorragend dazu Strom-Zeit- und Strom-Spannungs-Kurven zu ermitteln und aus ihren Charakteristika Informationen über die Struktur der Probe, Leitwerte und Leitfähigkeiten zu ermitteln, sondern auch um eine Materialprüfung durchzuführen. In Abhängigkeit von der Dicke der zu untersuchenden Probe treten ab einer Überschreitung der Feldstärke von  $3 \cdot 10^8 \text{ Vm}^{-1}$ , das heißt bei der Überschreitung eines dickenabhängigen Werts der Repellerspannungen, Durchbrüche in den Polymerfilmen auf [30]. Diese Durchbrüche lassen sich einerseits in den Strom-Zeit-Kurven ermitteln und andererseits durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen visualisieren (s. Abbildung 68 und Abbildung 69). Die Strom-Zeit-Kurven zeigen anhand von zwei Merkmalen einen Durchbruch des Polymerfilms an. Einerseits findet keine Ausbildung eines *steady state* Stroms statt. Nach dem Abklingen der Kondensatorladekurve auf ein Minimum des Ionenstroms erfolgt über einen weiteren zeitlichen Messverlauf ein kriechender Anstieg des Ionenstroms. Daneben ist bei genauer Analyse der Messpunkte das Auftreten einer Vielzahl an Ladekurven innerhalb der gesamten Strom-Zeit-Kurve ersichtlich (siehe Abbildung 68). Durch den Durchbruch der Membran tritt ein erhöhter Ionenstrom auf, der binnen weniger Minuten auf einen erhöhten pseudo *steady state* Wert abklingt und stufenweise bis zum nächsten Spannungsdurchbruch ansteigt.

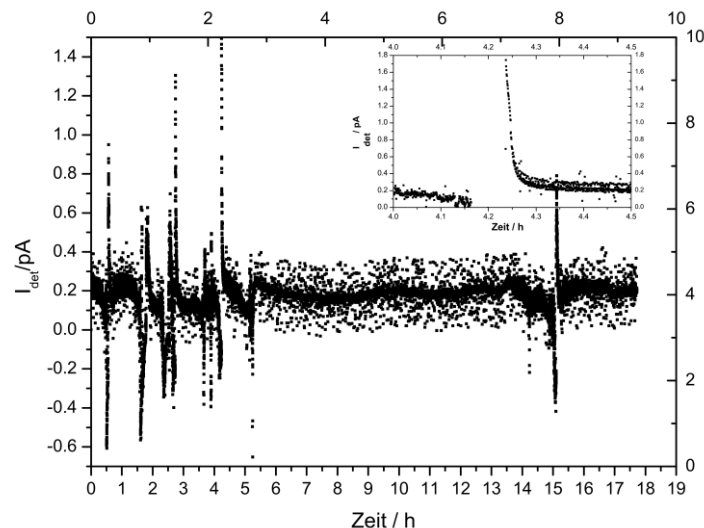


Abbildung 68: Durchbruch eines PPX-Films durch Anlegen einer erhöhten Repellerspannung [10].

Zur Überprüfung der Beschädigung des PPX-Films wurden REM-Aufnahmen angefertigt. Die in Abbildung 69 dargestellte Aufnahme zeigt einen deutlichen Riss mit einer Länge von ca.



1.2  $\mu\text{m}$ . Daneben zeigt die Aufnahme kugelförmige Ablagerungen. Dabei handelt es sich möglicherweise um Kaliumoxidanlagerungen an der Oberfläche des PPX-Films.

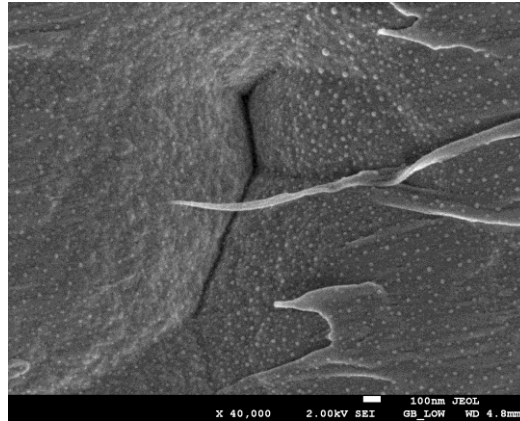


Abbildung 69: REM-Abbildung eines Durchbruchs an einem PPX-Film.

Das BIIT-Experiment kann somit zur Materialprüfung und zur Messung der Intaktheit von Polymerfilmen genutzt werden. Stellt sich kein *steady state* Ionenstrom nach dem Abklingen der Stromkurve ein, sondern findet ein langsamer Anstieg von einem Minimalwert des Ionenstroms statt, ist der Polymerfilm beschädigt. Diese Erkenntnis lässt sich bei PPX-Filmen und  $(\text{PAH/PSS})_n$ -Filmen anwenden. Bei Letzteren bewirkt nicht nur eine überhöhte Repellerspannung einen Durchbruch des PEM-Films, sondern auch eine Exposition an Luft nach dem Alkalibombardement.

## 4.2 (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filme

Neben der Untersuchung von sehr dünnen PPX-Filmen im Bereich von 400 nm durch BIIT war die Vermessung von ultradünnen Polyelektrolytmembranen (PAH/PSS)<sub>n</sub> mit Dicken im Bereich von 4 nm bis 72 nm Gegenstand dieser Arbeit. Wie bei den PPX-Filmen wurde der Ionenstrom als Rückseitenstrom an der Kupferelektrode als Funktion der eingestellten Repellerspannung detektiert. Mit der von Frau Dr. Susanne Schulze <sup>[11]</sup> konzipierten Apparatur ist es möglich die ultradünnen Polymerelektrolytmultilagen (PEM) ab Repellerspannungen von 0.5 V zu untersuchen, wenn der Blindstrom größer als 39 pA ist. Durch die Weiterentwicklung der Apparatur wurde eine genaue Regulierung der Proben temperatur mit einem Fehler von  $\pm 0.1$  K über eine PID-Regelung gewährleistet. In dieser Arbeit sollten explizit der Einfluss der Dickenabhängigkeit und der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Doppellagen (DL) untersucht werden. Sämtliche Proben wurden über einen *dip coating* Prozess durch Deponierung der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Schichten auf einem Kupfersubstrat hergestellt. Die Proben wurden mit einem homogenen Kaliumionenstrahl bombardiert. Die Strom-Zeit-Charakteristika der PEM zeigen wie bei PPX-Filmen den Verlauf einer Kondensator-Ladekurve. Die Zeiten bis zur Einstellung des *steady state* Ionenstroms lagen im Bereich von 2-3 h. Im Vergleich dazu benötigt die Einstellung des Gleichgewichtszustands bei PPX-Filmen ohne NIPs auf edlen Rückseitenelektroden mehr als 20 h. Der Grund hierfür liegt in der Präsenz intrinsisch vorhandener Ladungsträger vor dem BIIT-Experiment. Diese bewirken einen sofortigen Transport von Ionen zur Rückseitenelektrode mit dem Beginn des BIIT-Experiments und einer dort stattfindenden Neutralisation.

### 4.2.1 Dickenabhängigkeit vom Leitwerts in (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filmen

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Dicke der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filme, repräsentiert durch die Lagenanzahl, auf deren Leitfähigkeitsverhalten präsentiert und diskutiert. Die Strom-Spannungs-Kennlinien wurden im Bereich von 0.5 V bis 4.5 V für die Repellerspannung bei 343 K aufgenommen und sind in Abbildung 70 dargestellt. Für die untersuchten Filme von 1 DL bis 18 DL ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem detektierten Strom und der eingestellten Repellerspannung. Dieser lineare oder ohmsche Zusammenhang ähnelt dem von Gläsern <sup>[22],[21]</sup>. Grund ist in beiden Fällen die Existenz intrinsisch vorhandener Ladungsträger vor dem Bombardement. Durch den linearen Zusammenhang lässt sich der Leitwert  $G$  (vgl. Gleichung (9)) direkt aus der Steigung der linearen Regression der Strom-Spannungs-Kurven ermitteln (s. Abbildung 70). Auffällig ist, dass die Steigung der Strom-Spannungs-Kurven von

8 DL und 10 DL gegenüber 2 DL bis 6 DL vergleichsweise groß ist. Die Leitwerte liegen im Bereich von  $G = 9.22 \cdot 10^{-13} S$  für 2 DL und  $G = 2.97 \cdot 10^{-11} S$  für einen  $(PAH/PSS)_n$ -Film bestehend aus 8 Doppellagen <sup>[197]</sup>. Für den  $(PAH/PSS)_1$ -Film mit einer Doppellage konnten nur 4 Messpunkte aufgenommen werden, bevor die Membran einen Spannungsdurchbruch erlitten hat.

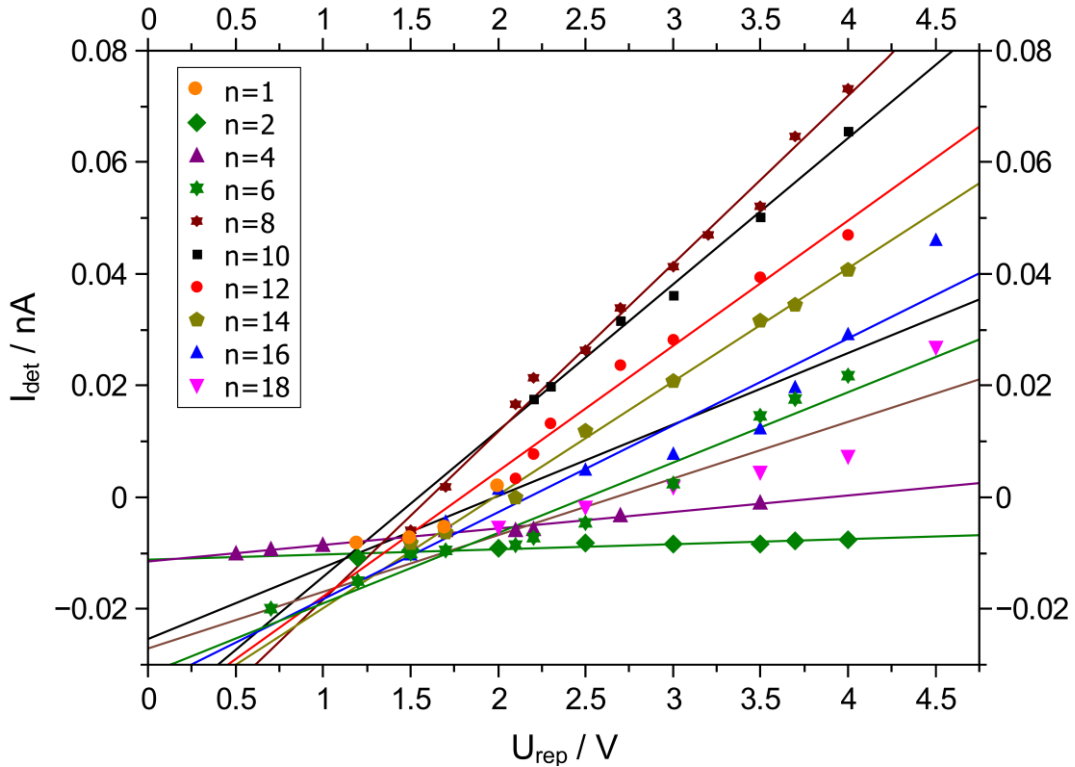


Abbildung 70: Strom-Spannungs-Kurven für  $(PAH/PSS)_n$ -Doppellagen bei 333 K nach <sup>[197]</sup>.

Um dem genauer auf den Grund zu gehen, wurde in Abbildung 71 der Leitwert  $G$  gegenüber der Anzahl der Doppellagen (DL) aufgetragen. Würden sich die  $(PAH/PSS)_n$ -Filme exakt wie die in der AG Weitzel untersuchten Gläser verhalten, so würde Gleichung (11) gelten und eine Zunahme der Schichtdicke  $d$  des Films, repräsentiert durch die Lagenzahl  $n$ , würde mit einer Abnahme des detektierten Ionenstroms bzw. des Leitwerts  $G$  gemäß  $I_{det} \sim d^{-1}$  korrelieren. Dies gilt allerdings erst für Filme ab 8 DL. Der Bereich von 2 DL bis 8 DL lässt sich durch Gleichung (70) mit den Parametern  $a=2.26$  pA,  $b=4.1 \cdot 10^{-3.17}$  pAV<sup>-3.17</sup> und  $c=3.17$  darstellen. Denkbar ist allerdings auch die Anpassung über eine Approximation der Form  $I_{det} = a \cdot \exp(b \cdot U_{rep})$  mit den Werten  $a=0.595$  pA und  $b=0.491$  pAV<sup>-1</sup>, da exponentielles Schichtwachstum in den ersten Doppellagen bei einem PEM Analogon berichtet wird <sup>[11]</sup>. Um diese Abweichung der Beschreibung des Ionentransports durch das NPP-Modell erklären zu können, ist eine

Erweiterung des bisherigen Modells notwendig. Sowohl das *capillary membrane* Modell <sup>[18]</sup> als auch das 3-Zonen-Modell <sup>[19]</sup> liefern dazu Erklärungsansätze. Das *capillary membrane* Modell beschreibt die Veränderung der Leitfähigkeit durch sukzessives Schließen von Poren und unbedeckten Arealen im Bereich von 5-10  $\mu\text{m}$  durch eine zunehmende Anzahl an Doppellagen. Ab etwa 7 Doppellagen liegt dann ein homogener geschlossener Film vor. Die Veränderung der Leitfähigkeit ab 7-8 DL kann in dieser Arbeit bestätigt werden. Allerdings müsste nach dem *capillary membrane* Modell für 1-6 DL höhere Werte des Leitwerts ersichtlich sein als für 8 DL. Dies konnte in den Messungen dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Zudem ist die Größe der Poren mit einem Durchmesser von 5-10  $\mu\text{m}$  in einer Größenordnung, in der das BIIT-Experiment Durchbrüche in den Strom-Zeit-Kurven zeigen würde (s. Abschnitt 4.1.9). Da dies nicht der Fall ist, liegen womöglich durch die Abwesenheit des wässrigen Mediums kompaktere (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filme vor, die keine oder wesentlich kleinere Poren aufweisen. Ladam et al. <sup>[19]</sup> liefern durch das 3-Zonen-Modell für (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filme einen anderen Ansatz (s. Abschnitt 2.1.2). Die Kernaussage ist, dass die innere Zone sich an das Substrat (Kupfer) anschließt und von dessen Eigenschaften und Struktur stark beeinflusst wird. Innerhalb dieser Lagen ist kein lineares Wachstum der Polymerelektrolytmultilagen zu verzeichnen, bedingt durch die Rauigkeit der Elektrodenoberfläche und deren Ladungsdichte <sup>[65]</sup>. Da diese innere Zone etwa 3 DL beinhaltet, ist es verständlich, dass die Leitwerte von 1 DL bis 3 DL sich wesentlich von den *bulk*-Eigenschaften und dem Verlauf nach Gleichung (11) unterscheiden.

Die zweite Zone repräsentiert das *bulk* Verhalten des Films und weist, wie durch die Lösung der NPP-Gleichungen (siehe Gleichung (21)) vorhergesagt, einen linearen Abfall des Leitwerts mit zunehmender Schichtdicke auf. Die dritte Zone repräsentiert die äußere Zone, die durch die Oberfläche beeinflusst wird aber bei den Messungen dieser Arbeit allerdings nicht gesondert in Erscheinung tritt. Einen anomal hohen Leitwert zeigt der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Film, der nur eine Doppellage beinhaltet. Da dieser Film allerdings reine Grenzflächeneigenschaften besitzt ist es nicht verwunderlich, dass der Leitwert in Abbildung 71 heraussticht. Diese Doppellage ist sowohl massiv von der Struktur des Substrats beeinflusst, als auch von der Umgebung (Vakuum bzw. Luft). Zudem ist der Messpunkt mit Vorsicht zu behandeln, da lediglich 4 Punkte für die lineare Regression herangezogen werden konnten, weil bei höheren Repellerspannungs-Werten ein Durchbruch des Films erfolgte.

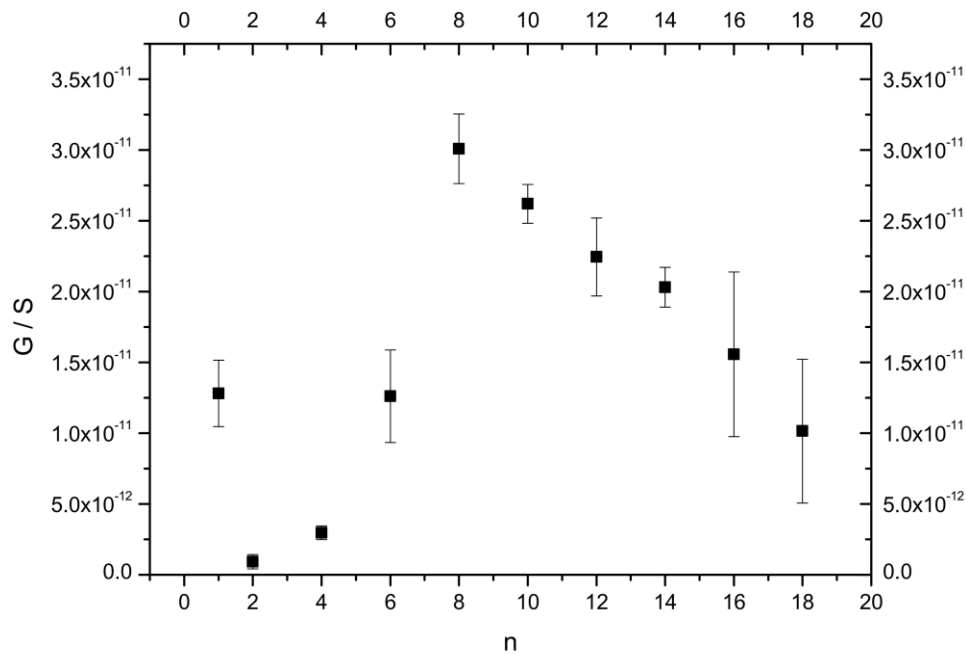


Abbildung 71: Leitwert G in Abhängigkeit von der Anzahl n an Doppellagen nach [197].

#### 4.2.2 Anomalien in den Strom-Spannungs-Kurven

Neben den linearen Verläufen der Strom-Spannungs-Kurven der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filme über den gesamten Spannungsbereich gab es auch vereinzelte Messkurven mit einem Knick in der Spannungs-Kurve, wie in Abbildung 72 ersichtlich ist. Der Knick tritt für 8 DL bei 1.7 V und für den PEM-Film mit 6 DL bei 2.5 V auf. Zu höheren Repellerspannungen bzw. höheren kinetischen Energien nehmen die Steigung der Strom-Spannungs-Kurven und damit der Leitwert (vgl. Gleichung (9)) zu. Da beide Knicke, unter Einbeziehung der Elementarladung  $e$ , im Bereich von Aktivierungsenergien für den Alkaliionentransport durch Festkörper liegen [11],[192],[193],[22] ist es möglich, dass erst ab einem gewissen Wert der Repellerspannung ein zusätzlicher Ionentransport aktiviert wird, der wiederum in einer Erhöhung der Gesamtleitfähigkeit resultiert.

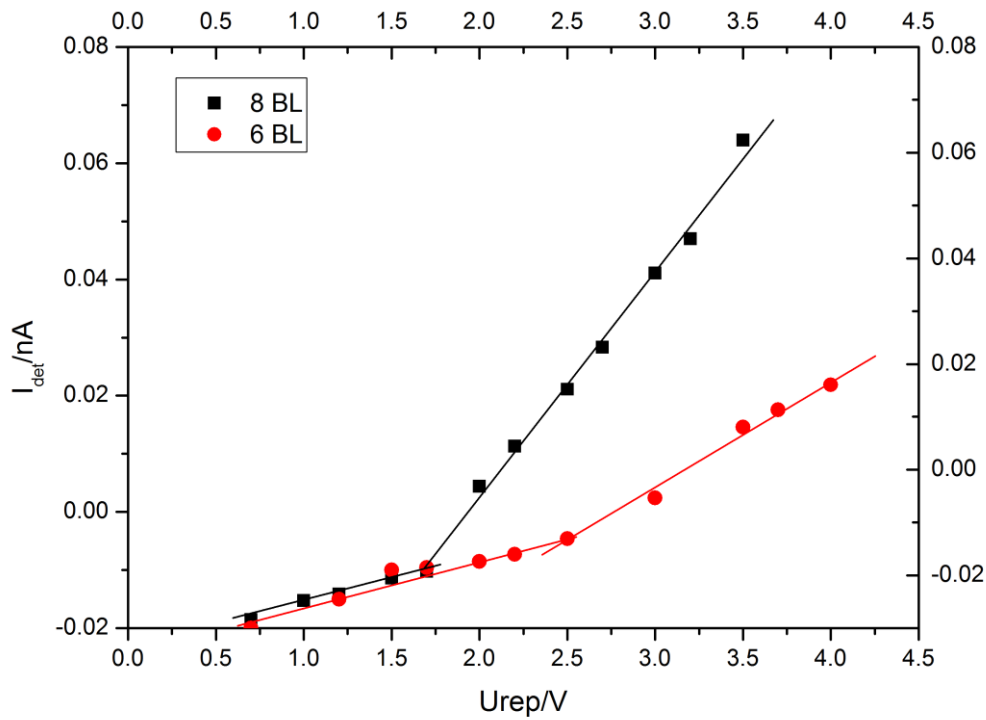
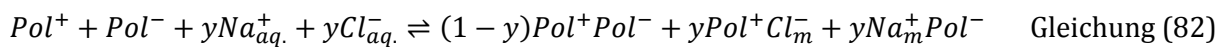


Abbildung 72: Abknicken der Strom-Spannungs-Kurven von (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filmen mit 6 und 8 DL.

Allein durch die Präparationsmethode (s. Abschnitt 2.1.2) können gemäß Gleichung (82) Natrium- und Chloridionen aus der 0.1 M wässrigen NaCl-Lösung mit abgeschieden werden, wenn die Ladungsneutralität von Polykation (Pol<sup>+</sup>) und Polyanion (Pol<sup>-</sup>) intrinsisch nicht gewährleistet werden kann.



Beide Ionen können zur Leitfähigkeit beitragen und dadurch erhöhte Aktivierungsenergien verursachen. In der Literatur ist eine Aktivierungsenthalpie von 1.7 eV für den Ionentransport mit 40 Mol-% Chloridgehalt in einem verwandten PEM-System gegeben [74]. Da das Auftreten eines Abknickens nur in vereinzelten Fällen auftaucht, ist davon auszugehen, dass die Präparationsmethode dort zur vermehrten Inklusion an Gegenionen geführt hat. Um den Befund zu verifizieren wurden Massenspektren am ToF-SIMS aufgenommen, um die Präsenz von Chloridionen, Natriumionen und weiteren Fragmenten zu bestätigen.

### 4.2.3 ToF-SIMS Massenspektren der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Filme

Im ToF-SIMS wurden zur Ermittlung der Bestandteile des Polymerfilms, ein positiver und negativer Scan durchgeführt und in Abbildung 73 dargestellt. Im positiven Scan sind neben dem Polymer-Fragment Allylamin die Ionen Natrium (23 u), Kalium (39 u und 41 u) und Kupfer (63 u und 65 u) zu erkennen. Kupfer ist aufgrund der dünnen Filmdicke von 32 nm als Signal aus dem Substrat vorhanden. Die Ionen Kalium und Natrium können jedoch zur Leitfähigkeit beitragen. Im negativen Scan ist insbesondere das Chloridion bei 35 u zu erwähnen. Neben den drei aufgeführten Ionen tragen Protonen und Elektronen möglicherweise zur Leitfähigkeit bei. Nach dem Überwinden einer definierten Schwellspannung, ersichtlich durch ein Abknicken in den Strom-Spannungs-Kurven, können sie somit zum Nettoionenstrom beitragen.

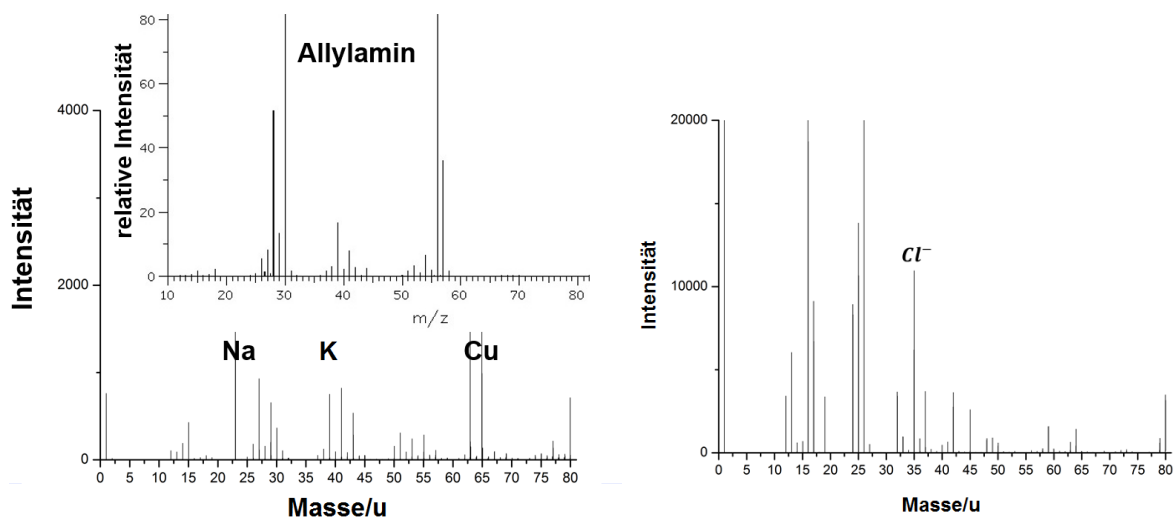


Abbildung 73: Massenspektren eines (PAH/PSS)<sub>8</sub>-Films eines positiven Scans (links) und eines negativen Scans (rechts) sowie das Massenspektrum des Allylaminfragments <sup>[198]</sup>.

### 4.2.4 Temperaturabhängigkeit vom Ionentransport im (PAH/PSS)<sub>12</sub>-Film

Neben der Leitfähigkeitsstudie zur Dickenabhängigkeit, wurde die Temperaturabhängigkeit vom Ionentransport an einem 12 DL umfassenden (PAH/PSS)<sub>12</sub>-Film untersucht und mit einem getropften (PAH/PSS)<sub>16</sub>-Film <sup>[11]</sup> aus einer früheren Arbeit verglichen. Die Messungen der Strom-Spannungs-Kurven erfolgten in einem Spannungsbereich von 2.3 V bis 4 V und einem Temperaturbereich von 333 K bis 341 K (siehe Abbildung 74). Die Messkurven weisen einen linearen Strom-Spannungs-Verlauf auf und können mit einer Approximation von  $y=a+b \cdot x$  angepasst werden. Mit zunehmender Temperatur ist eine Zunahme des detektierten

Ionenstroms durch einen größeren Wert des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten zu verzeichnen.

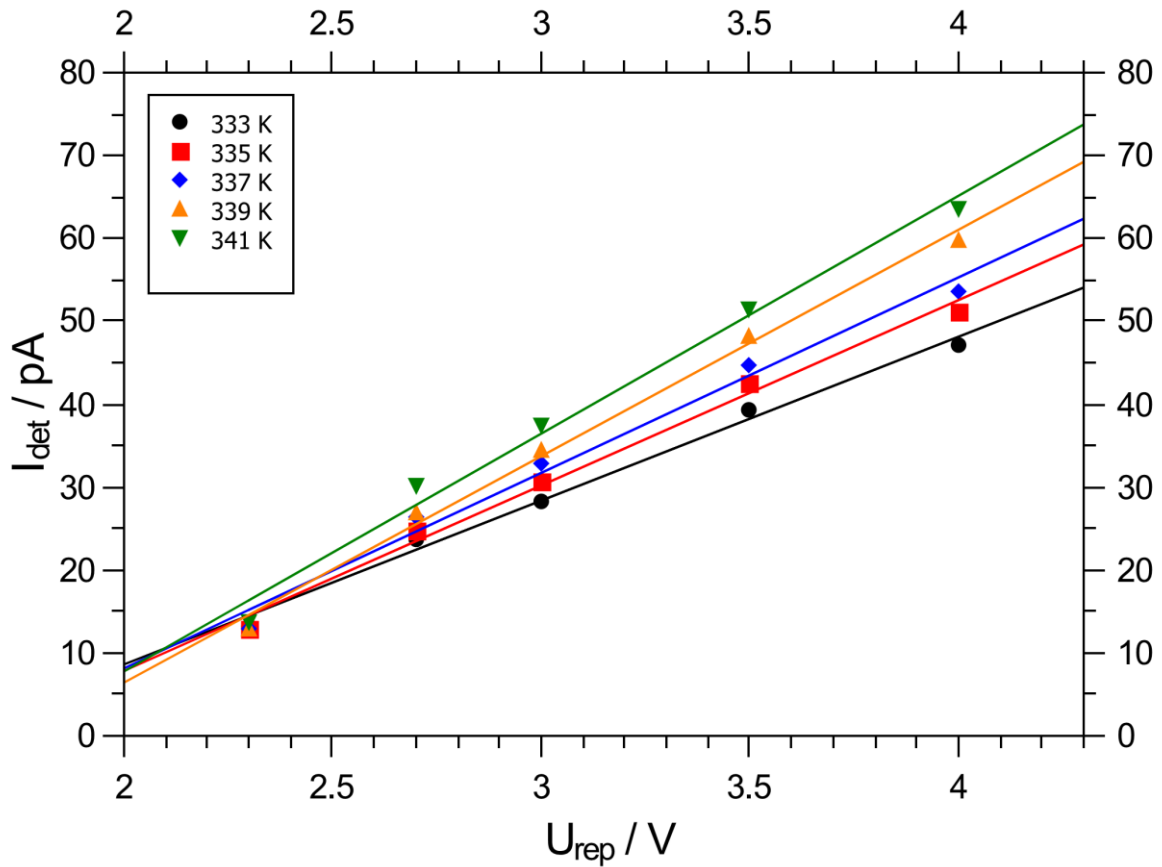


Abbildung 74: Temperaturabhängigkeit des Ionentransports von (PAH/PSS)<sub>12</sub> nach [197].

Die Parameter  $a$  und  $b$  und der Quotient  $-a/b$  der linearen Regression sind für die einzelnen Temperaturen in Tabelle 15 dargestellt. Der Parameter  $a$  gibt Verschiebung der Gerade an, die durch die Potentialdifferenzen an der Rückseitenelektrode (vgl. Gleichung (58), Gleichung (74) und Gleichung (78)) entsteht und zudem temperaturabhängig ist. Durch Quotientenbildung von  $-a/b$  kann die Offset-Verschiebung entlang der x-Achse betrachtet, und als Spannungswert dargestellt werden. Mit zunehmender Temperatur ergibt sich somit eine Erhöhung des Spannungsoffsets von 1.56 V bei 333 K auf 1.78 V bei 339 K. Wenngleich der Wert für 341 K geringfügig tiefer als der Wert bei 339 K ist, kann dennoch der temperaturabhängige Trend der Offsetverschiebung bei der Verwendung einer Kupferrückseitenelektrode ersichtlich. Dies ist in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus einer früheren Arbeit, welche den temperaturabhängigen Offset von Gold- und Platinrückseitenelektroden bei Gläsern untersucht hat [177]. Der Parameter  $b$  gibt die Steigung der Stroms-Zeit-Kurven an, der durch den linearen



Zusammenhang dem Leitwert  $G$  entspricht. Dieser nimmt mit Erhöhung der Temperatur ebenfalls zu.

Tabelle 15: Fitparameter der linearen Regression der temperaturabhängigen (PAH/PSS)<sub>12</sub>-Messung.

Temperatur / K	a / pA	b/ pAV <sup>-1</sup>	-a/b / V
<b>333</b>	-30.90	19.76	1.56
<b>335</b>	-36.88	22.36	1.65
<b>337</b>	-39.00	23.57	1.65
<b>339</b>	-48.19	27.00	1.78
<b>341</b>	-49.60	28.68	1.73

Aus dem Leitwert  $G$  kann über Zuhilfenahme von Gleichung (10) die Leitfähigkeit  $\sigma$  unter Einbeziehung der bestrahlten Fläche  $A$  und der Dicke des PEM-Films bestimmt werden. Die durchschnittliche Dicke wird für 1 DL mit 4 nm abgeschätzt [65],[67],[199]. Für eine bestrahlte Fläche  $A = 0.0314 \text{ cm}^2$  ergeben sich Leitfähigkeiten im Bereich von  $3.42 \cdot 10^{-13} \text{ Sm}^{-1}$  bis  $5.105 \cdot 10^{-13} \text{ Sm}^{-1}$ . Über einen Arrhenius-Zusammenhang kann aus einer semilogarithmischen Auftragung  $\ln(G \cdot T)$  gegenüber dem Reziprokwert der Temperatur aus der Steigung die Aktivierungsenergie des Ionentransports gemäß  $-E_A/(k_B T)$  ermittelt werden (siehe Abbildung 75). Die Aktivierungsenergie ergibt sich zu einem Wert von  $0.49 \text{ eV} \pm 0.04 \text{ eV}$  [197]. Dieser Wert ist vergleichbar mit impedanzspektroskopischen Messungen (IS) und Ergebnissen aus Cyclovoltammetrie (CV) eines 3 BL umfassenden PEM-Films. Die Aktivierungsenergie beträgt bei diesen Messungen  $0.61 \text{ eV}$  [20]. Die Messergebnisse einer vorherigen Messung mittels BIIT an einem 16 BL umfassenden PEM-Film ergibt eine Aktivierungsenergie von  $1.77 \text{ eV}$  [15]. Der Unterschied der Werte muss in der Präparationsmethode liegen. Während bei Silva et al. [20] und in dieser Messreihe die Multilagen über *dip coating* hergestellt wurden, erfolgte bei Carregal-Romero et al. Die Herstellung der 16 Doppellagen über einen Tropfprozess [15]. Dadurch können sich strukturelle und elektronische Unterschiede ausbilden, was eine unterschiedliche Aktivierungsenergie für den Ionentransport zur Folge hätte. Zudem ist es vorstellbar, dass neben dem Ionentransport durch die PEM-Filme auch Elektronentransport stattfindet. Diese Beobachtung läge in Übereinstimmungen mit temperaturabhängigen BIIT Messungen an PPX-Filmen auf einem Edelstahl, bei dem ebenfalls Elektronentransport vermutet wird. Die Aktivierungsenergien liegt mit  $0.55 \text{ eV}$  bei einem ähnlichen Wert (s. Abschnitt 4.1.5). Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der unterschiedlichen Aktivierungsenergien läge in einem richtungsabhängigen Ionentransport, der durch die Präparationstechnik festgelegt wird.

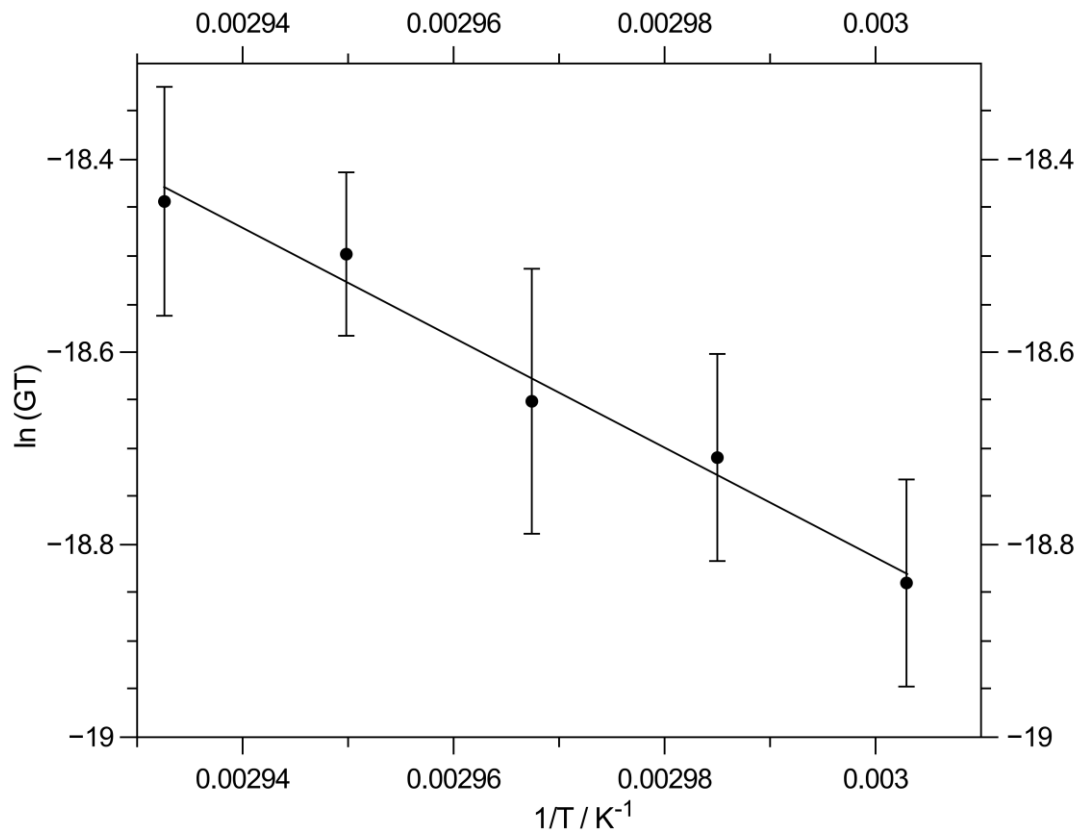


Abbildung 75: Arrhenius-Auftragung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie nach [197].

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Messwerte sollen im Folgenden zusammengefasst und ein Ausblick für zukünftige Experimente gegeben werden. Zuerst sollen die Ergebnisse der Messungen an den deponierten PPX-Filmen zusammengefasst werden, dann diejenigen der Polymerelektrolytmultilag (PAH/PSS)<sub>n</sub>.

### PPX-Filme

Für die sehr dünnen PPX-Filme mit maximalen Dicken von 400 nm konnten anhand der Veränderungen in den Strom-Zeit- und Strom-Spannungs-Kurven aus den BIIT-Experimenten und den ex-situ ToF-SIMS Messungen strukturelle Unterschiede zwischen den einzelnen Proben herausgearbeitet werden. Maßgeblich, für die resultierenden Unterschiede in den Strom-Zeit- und Strom-Spannungs-Kurven sowie in der Konzentrationsverteilung innerhalb des Polymerfilms, ist der Anteil der durchgehenden Korngrenzen im PPX-Film. Diese durchgehenden Korngrenzen wurden im Rahmen dieser Arbeit als NIPs (engl. *non-intermittent pathways*) bezeichnet, da die häufig verwendeten Begriffe der Porositäten <sup>[12]</sup> und der (Nano)kanäle <sup>[49,50]</sup> zu Missverständnissen führen können.

Bei den aufgenommenen Strom-Zeit-Kurven sind zwei Trends ersichtlich. Dominieren die NIPs den PPX-Film, so ist die Strom-Zeit-Kurve von der Kapazität der Grenzfläche PPX|Elektrode mit  $C_{GF}=3.85 \mu F$  und dem *bulk* Widerstand  $R_{bulk}$  abhängig und die Zeitkonstante liegt im Bereich von mehr als 20 h. Sind hingegen keine oder nur wenige NIPs vorhanden, so ergibt sich die Annahme, dass die Strom-Zeit-Kurven durch die Kapazität des *bulks* der PPX-Filme  $C_{bulk}=7.71 nF$  dominiert werden und ein schneller zeitlicher Abfall der Ladekurve zu verzeichnen ist. Die Größe der Zeitkonstanten liegt im Bereich von einigen Sekunden bis hin zu wenigen Minuten. Bei dieser Annahme liegen jedoch der berechnete Wert der Zeitkonstante mit  $\tau=800 s$  und der gemessene Wert von  $\tau=80 s$  um ein Faktor 10 auseinander. Grund hierfür ist die Ungewissheit, welcher Widerstand für die Berechnung der Zeitkonstante wirklich einfließt. Diese Diskrepanz zu klären ist Gegenstand aktueller Forschung. Bei dem verwendeten Modell zur Betrachtung der Zeitkonstante wurde davon ausgegangen, dass sich der deponierte PPX-Film durch einen idealen Kondensatoren darstellen lässt. Dies traf in vielen Proben dieser Arbeit zu. Die Zeitkonstante war somit unabhängig von der eingestellten Repellerspannung. Da sich die PPX-Filme in einigen Fällen nicht wie ideale Kondensatoren verhalten, konnte in vereinzelter Messungen die Zeitkonstante als Funktion der eingestellten Repellerspannung betrachtet werden. Mögliche Gründe sind eine Veränderung der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ , eine Änderung der Schichtdicke  $d$  und des (lokalen) Widerstands  $R$ . In Abhängigkeit von der strukturellen Zusammensetzung des Polymerfilms konnten für die Zeitkonstante, unabhängig vom Material

der verwendeten Rückseitenelektrode, zwei unterschiedliche Trends beobachtet werden. Sind NIPs im PPX-Film vorhanden, so bewirkt eine Erhöhung der Repellerspannung eine Erhöhung der Zeitkonstante. Hier könnte der Grund in der Veränderung der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  durch den Ioneneintrag liegen. V.a. da durch die NIPs „Autobahnen“ für die Ionenleitung von Cäsiumionen generiert werden und Cäsium eine höhere relative Dielektrizitätskonstante als der PPX-Film besitzt. Besitzt der PPX-Film allerdings keine NIPs, so erfolgte hingegen ein Abfall der Zeitkonstante mit zunehmender Repellerspannung. Hier ist wahrscheinlich der Anteil des lokalen Widerstands  $R$  ausschlaggebend. Da für PPX-Filme ohne NIPs ein quadratischer Zusammenhang zwischen dem detektierten Ionenstrom und der eingestellten Repellerspannung gilt, wird sich der lokale Widerstand zunehmend zu kleineren Werten verändern. Dadurch wird die Zeitkonstante ebenfalls kleiner. Bis dato kann die Korrelation zwischen zeitlichen Faktoren und der Präsenz von NIPs nur qualitativ bzw. semiquantitativ beschrieben werden. In Zukunft sind deshalb weitere Messungen geplant, in denen die Zeitabhängigkeit vom Ionentransport mehr in den Fokus gerückt werden soll. Ebenso sollten in Zukunft weitere Experimente zur Zeitabhängigkeit des Ionentransports in Abhängigkeit von der verwendeten Rückseitenelektrode durchgeführt werden. Es konnte zwar ein Abklingen der Zeitkonstante von 80 s bei Verwendung einer Platinelektrode über 31 s bei der Verwendung einer Nickelrückseitenelektrode und lediglich 17 s bei der Verwendung einer Edelstahlrückseitenelektrode analog zur elektrochemischen Spannungsreihe festgestellt werden. Dennoch wäre eine mathematische Beschreibung der Korrelation der Zeitcharakteristik in Abhängigkeit des Elektrodenmaterials wünschenswert.

Aus den Strom-Zeit-Kurven können des Weiteren durch Integration der Fläche unter den Kurven die eingetragenen Ladungsmengen  $Q$  bestimmt werden. Diese lassen sich in einen kapazitiven und einen resistiven, materialabhängigen Anteil aufspalten. Im Falle von PPX-Filmen mit NIPs nimmt der kapazitive Anteil mit steigender Repellerspannung ab, der resistive Anteil hingegen zu. Für einen Film ohne NIPs verhält es sich mit dem resistiven Anteil analog zur Probe mit NIPs, der kapazitive Anteil steigt jedoch nun mit zunehmender Repellerspannung an. Dies ist plausibel, da ein PPX-Film ohne NIPs einem idealen Kondensator näher kommt, als ein Material, indem „Autobahnen“ für Ionen vorhanden sind und keine absolute Ladungstrennung wie im Kondensator vorliegt. Die gesamte eingetragene Ladungsmenge ist beim Vorhandensein von NIPs stets höher als für den Polymerfilm ohne NIPs, unabhängig von der verwendeten Rückseitenelektrode. Auch hier liegt der Grund in der Präsenz der NIPs, die den bevorzugten Ort des Ionentransports darstellen und diesen beschleunigen.

Eine Besonderheit im Strom-Zeit-Verlauf konnte insbesondere während der Aufnahme der ersten Messkurve verzeichnet werden. Da der Polymerfilm vor dem Bombardement ohne

intrinsische Ladungsträger ist, werden erst durch den Beginn des Bombardements Ladungsträger eingeführt, die das Material verändern und die folgenden Strom-Zeit-Kurven prägen. Bei der Verwendung von Nickel als Rückseitenelektrode konnte in dieser Arbeit ein irreversibler Wechsel der Strom-Zeit-Charakteristik einer Probe mit NIPs beobachtet werden. Nach der Überschreitung eines Schwellwertes der Repellerspannung erfolgte der Wechsel von einer langsamen zu einer schnellen Zeitcharakteristik. Denkbar ist, dass nur wenige NIPs vorhanden sind und der Transport mit zunehmender Bombardementzeit bevorzugt durch das *bulk* erfolgt. Möglich ist aber auch, dass der Ionentransport durch die Membran gehemmt wird indem sich eine blockierende Elektrode für den Ionentransport ausbildet. Die 3D ToF-SIMS Profile solcher Proben stützen die Theorie der Ausbildung einer blockierenden Elektrode für den Ionentransport. Die Profile weisen eine Anreicherung von Alkaliionen an der Oberfläche auf und die Interphase liegt nur in geringer Intensität zwischen PPX-Film und Rückseitenelektrode vor. Auch die Betrachtung der eingetragenen Ladungsmengen unterstützt die Ausbildung einer blockierenden Elektrode für den Ionentransport bei unedlen Rückseitenelektroden, da trotz längerer Bombardementzeiten gegenüber edler Rückseitenelektroden kleinere Ströme detektiert werden.

Aus der Form der Strom-Spannungs-Kurven konnte in dieser Arbeit erstmalig ein struktureller Zusammenhang des PPX-Films mit dem detektierten Ionenstrom als Funktion der kinetischen Energie der Ionen erfasst werden. Sind NIPs im Polymer vorhanden und dominieren diese den Film, so kann ein linearer Zusammenhang zwischen dem detektierten Strom und der eingestellten Repellerspannung erfasst werden. Die Strom-Spannungs-Kurve kann mit einer Approximation der Form  $I_{\text{det}}=a+b \cdot U_{\text{rep}}^c$  und einem Exponenten  $c=1$  beschrieben werden. Wird der PPX-Film allerdings von den *bulk*-Eigenschaften bestimmt, so ergibt sich ein nicht lineares Verhalten, häufig mit einem quadratischen Zusammenhang. Die Kurve lässt sich dann mit einer Approximation der Form  $I_{\text{det}}=a+b \cdot U_{\text{rep}}^c$  und einem Exponenten  $c=2$  beschreiben. Beide Zusammenhänge stellen Extremfälle für den Verlauf der Strom-Spannungs-Charakteristik dar. Dominieren weder die NIPs noch das *bulk* den PPX-Film, so erfolgt eine Anpassung der Strom-Spannungs-Kurven mit der Gleichung  $I_{\text{det}}=a+b \cdot U_{\text{rep}} + d \cdot U_{\text{rep}}^2$ . Ist der Wert  $c>2$  für die Approximation  $I_{\text{det}}=a+b \cdot U_{\text{rep}}^c$ , so haben möglicherweise Fremdionen zu einem erhöhten Ionenstrom beigetragen oder Elektroporation ist im PPX-Film aufgetreten [174,175].

Wie der PPX-Film auf einem Substrat aufwächst, wird nicht primär über die Anzahl der Beschichtungsschritte bestimmt, sondern vielmehr über die Aufwachsrate auf dem Substrat [48]. Je inhibierender das verwendete Metall für das PPX-Wachstum ist, desto weniger Nukleationsplätze stehen zur Verfügung. Dadurch entstehen größere *grains* mit einer inhomogeneren Verteilung und insgesamt dünneren Schichten [48]. Reichen die *grains* durch den

kompletten PPX-Film, so kommt es entlang der Korngrenzen zur Ausbildung der, in dieser Arbeit beschriebenen NIPs. Umso größer die Anzahl der NIPs ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass diese den Film dominieren.

Die Einflüsse der verschiedenen Materialien (Gold, Edelstahl, Nickel und Platin) für die Rückseitenelektroden auf die Strom-Spannungs-Kurven konnte über die theoretische Betrachtung von Potentialdifferenzen an den Phasengrenzen ermittelt werden. Durch die elektrochemische Betrachtung des BIIT-Experiments ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Lage der Strom-Spannungs-Kurven beim Wechsel der Rückseitenelektrode hauptsächlich vom Betrag der freien Enthalpie  $\Delta G_R$  abhängt. Nach der theoretischen Betrachtung ergäbe sich somit eine Verschiebung der Strom-Spannungs-Kurven entlang der x-Achse in der Reihenfolge  $Au > Pt > ESt > Ni$ . Durch eine Anpassung der Strom-Spannungs-Kurven mit der Approximation  $I_{det} = a + b \cdot U_{rep} + d \cdot U_{rep}^2$  und dem Vergleich der Parameter b, welche die Verschiebung entlang der x-Achse bewirken, konnte der Trend für  $Au > ESt > Ni$  bestätigt werden. Lediglich bei der Verwendung der Platinelektrode wurde der Trend durchbrochen. Wahrscheinlich spielten dort die 100 nm dicken aufgedampften Platinschichten eine entscheidende Rolle. Diese können durch partielles Ablösen vom Glassubstrat veränderte Potentiale hervorrufen. Deshalb sollte zeitnah die Messung an einer massiven Platinelektrode zur Komplettierung der Messreihe durchgeführt werden.

Analog zum Einfluss der verschiedenen Materialien der Rückseitenelektroden auf die Strom-Spannungs-Kurven wurde der Einfluss des Emitterions auf die Lage der Strom-Spannungs-Kurven untersucht. Eine reine Abhängigkeit von der freien Enthalpie  $\Delta G_R$  war durch den Tausch des Emitterions jedoch nicht mehr gegeben. Weitere Anteile wie die Austrittsarbeiten der Ionen aus dem Emitter und in das Polymer kamen neben dem ionenspezifischen Potential  $\phi_{vak,E}$  dazu. Ein Trend gemäß einer elektrochemischen Betrachtungsweise des BIIT-Experiments konnte somit nicht belegt werden. Dafür konnte die Abhängigkeit des Ionenstroms von den Diffusionskonstanten für Rubidium und Kalium analog zu Untersuchungen in Gläsern [21,179,180] ermittelt werden. Eine Vergrößerung der Diffusionskonstante hat einen höheren detektierten Ionenstrom zur Folge. Die Strom-Spannungs-Kurve des Cäsiumbombardements stach aus den anderen Messungen heraus, sie folgte nicht dem Trend. Der Grund hierfür lag aber in strukturellen Unterschieden des PPX-Films in Form einer Präsenz von NIPs, die einen erhöhten Ionenstrom verursacht haben.

In dieser Arbeit konnte durch wiederholte Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven eine Quellung der Polymerschicht durch den Ioneneintrag bei  $Cs^+@PPX|Au|Pt|Glas$  und bei  $Cs^+@PPX|Au$  erstmalig aufgezeigt werden. Bei der Wiederholung der Messungen war der detektierte Ionenstrom jeweils um den Faktor erniedrigt, um den die Filmdicke erhöht war. Ex-

situ ToF-SIMS Messungen an Blindproben und den bombardierten Proben konnten eine Zunahme der PPX-Filmdicke jeweils bestätigen. Die Übereinstimmung der Werte der Dicken aus den BIIT-Experimenten und aus den ToF-SIMS Messungen konnten im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigt werden. Um eine absolute Dickenänderung erfassen zu können, würden sich zukünftig ellipsometrische Messungen <sup>[200]</sup> vor und nach dem Bombardement anbieten.

Um generell die Strom-Spannungs-Kurven nach unterschiedlichen externen Materialaspekten untersuchen zu können, muss gewährleistet sein, dass die untersuchten PPX-Filme selbst ähnliche strukturelle Eigenschaften besitzen. Dies konnte durch die Vermessung der Proben über eine ToF-SIMS Tiefenprofilierung sichergestellt werden. Ist der Alkaliioneneintrag homogen und zeigt keine Variation der lateralen Ionenkonzentration auf, so kann auf einen homogenen, *bulk* dominierten PPX-Film rückgeschlossen werden, der keine NIPs enthält. Die zugehörige Strom-Spannungs-Kurve wird einen quadratischen Verlauf zeigen. Sind allerdings am aufintegrierten Alkaliionensignal über den gesamten Sputterquader in z-Richtung laterale Konzentrationsunterschiede zu sehen, so sind NIPs in dem Polymerfilm präsent und die korrespondierenden Strom-Spannungs-Kurve kann linear sein, wenn die NIPs den Film dominieren. Der laterale Konzentrationsunterschied zeigt dabei nicht die Dimension der NIPs an, sondern das Resultat des Ionentransports durch die NIPs mit anschließendem lateralem Ionentransport an der Phasengrenze Polymer|Rückseitenelektrode. Die ausgebildeten Alkaliioneninseln liegen im Größenbereich von 10 µm bis 20 µm, die Dimension der NIPs liegt unterhalb der maximalen lateralen Auflösung des ToF-SIMS von <0.3µm. Durch eine selektive Analyse der ToF-SIMS Tiefenprofile über sogenannte ROIs (engl. *regions of interest*), konnte die Existenz der NIPs durch die konstante Ionenkonzentration innerhalb der Pfade bestätigt werden. Da angenommen wird, dass der Eingang der NIPs verdeckt sein kann und die NIPs zudem als gewundene Pfade angelegt sind, ist es nicht verwunderlich, dass eine Visualisierung über AFM und SEM nicht möglich war. Eine Analyse mittels FIB-SEM <sup>[201]</sup> könnte eventuell die NIPs sichtbar machen, wenn der weiche Charakter der Polymere die Methode nicht stören würde.

Durch den Einsatz von sehr dünnen Polymerfilmen war es in dieser Arbeit erstmals möglich den Transport der Alkaliionen durch den kompletten Polymerfilm und die anschließende Neutralisation der Ionen an der metallischen Rückseitenelektrode zu visualisieren. Durch die Neutralisation der Ionen an der Rückseitenelektrode und deren lateralen Transport erfolgt die Ausbildung einer Interphase zwischen dem Polymer und der Rückseitenelektrode analog zu SEIs in Batterien <sup>[2,134,140,143]</sup>. Die SEI in Batterien ist eine komplexe Struktur aus organischen, anorganischen, porösen, kristallinen und amorphen Anteilen. Durch gezielte Bildung einzelner

Bestandteile der SEI durch ein BIIT-Langzeitbombardement könnten somit zukünftig Beiträge zum Verständnis der SEI in Batterien geliefert werden. Beispielsweise könnte  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  als Interphase gezielt abgeschieden oder in Form von Lithiumionen eingebracht werden. Insbesondere für die Forschung der Lithium-Metall-Batterien ist die gezielte Ausbildung einer Interphase mittels BIIT sehr interessant, da das dendritische Wachstum des Lithiums dort momentan noch zu einer inhomogenen Energieverteilung der Batterie und im schlimmsten Fall zu einem Kurzschluss in der Batterie führt <sup>[143]</sup>. Die Dicke der Interphase hängt dabei von der eingetragenen Ladungsmenge respektive der Bombardementzeit, dem Material der verwendeten Rückseitenelektrode und der Struktur des Polymerfilms ab. Sind NIPs im PPX-Film vorhanden und dominieren diese den Ionentransport, so ist die ausgebildete Interphase stets größer als für PPX-Filme ohne NIPs. Grund hierfür ist die Funktion der NIPs als eine Art „Autobahn“ für den Ionentransport. In dieser Arbeit lagen die Dicken der ausgebildeten Interphasen im Bereich von 50 nm bis 200 nm, wenn die Bestimmung über ToF-SIMS erfolgte. Generell sind die ermittelten Dicken aus den ToF-SIMS Messungen im Vergleich zu den berechneten Dicken aus den eingetragenen Ladungsmengen überschätzt. Die berechneten Dicken werden hingegen unterschätzt. Der Grund liegt einerseits in der Annahme einer linearen, materialunabhängigen Sputterrate, statt einer nicht linearen, materialabhängigen Sputterrate beim ToF-SIMS. Der andere Grund liegt in der Art der Berechnung der Dicken aus der eingetragenen Ladungsmenge und dem molaren Volumen des eingetragenen Alkaliions. Die berechneten Dicken der Interphase sind im Bereich von 1 nm bis 3 nm und liegen damit deutlich unter den Werten, die via ToF-SIMS bestimmt wurden. Bei der Berechnung wird jedoch eine dichteste Packung der Alkaliionen angenommen und die Bildung möglicher Legierungen wie beispielsweise  $\text{Cs}_2\text{Pt}$  <sup>[181,182]</sup>,  $\text{CsAu}$  <sup>[189]</sup> oder  $\text{Cs}_3\text{AuO}$  <sup>[191]</sup>, oxidische Verbindungen wie  $\text{Cs}_2\text{O}$  oder der Einschluss von Fremdionen nicht berücksichtigt. Die reale Schichtdicke wird zwischen beiden Fällen liegen. In den Messungen konnte bei  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Au}|\text{Pt}|\text{Glas}$  die Präsenz von  $\text{CsAu}^+$ , als Repräsentant für  $\text{CsAu}$ , und  $\text{Cs}_2\text{O}$  bei 100 nm dicken aufgedampften Goldelektroden neben Cäsium nachgewiesen werden. Gleiches gilt für  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Pt}|\text{Glas}$  mit den Fragmenten  $\text{CsPt}^+$ , indikativ für  $\text{Cs}_2\text{Pt}$ , und ebenfalls  $\text{Cs}_2\text{O}$ . Bei der Verwendung einer massiven Goldelektrode konnte hingegen nur  $\text{Cs}^+$  detektiert werden. Grund hierfür mag eine geringere Mobilität des Goldes im *bulk* gegenüber der Mobilität des Goldatome/-ionen in einer dünnen aufgedampften Goldschicht sein.

Auch der Wechsel des Materials der Rückseitenelektrode von einem edlen Metall wie Gold oder Platin durch Nickel oder Edelstahl hat einen massiven Einfluss auf die Ausbildung der Interphase. Statt 150 nm bis 200 nm dicken Interphasen bei Platin als Rückseitenelektrode sind die Interphasen bei der Verwendung einer Nickelrückseitenelektrode nur 75 nm bis 150 nm dick, trotz längeren Bombardements. Es wird deshalb von der Ausbildung einer blockierenden



Elektrode für den Ionentransport ausgegangen, die den Ionentransport zunehmend zum Erliegen bringt. Für die Zusammensetzung der ausgebildeten Interphase wurde bereits die Möglichkeit einer reinen metallischen Phase und diversen Legierungen in Betracht gezogen. Durch ein konsekutives Bombardement mit den Alkaliionen Cäsium und Kalium konnte in dieser Arbeit eine Vermischung beider Elemente in der Interphase und an der Probenoberfläche ausgemacht werden. Die Diffusionsprofile beider Ionen durch das Polymer zeigten allerdings den zeitlichen Versatz beider Langzeitbombardements durch unterschiedliche Intensitäten mit zunehmender Eindringtiefe an. Ein Experiment von einem konsekutiven Bombardement zuerst mit Kaliumionen und dann mit Cäsiumionen sollte in naher Zukunft durchgeführt werden, da es sein könnte, dass analog zu einer Arbeit an Calciumphosphatgläsern <sup>[21]</sup> dann keine Vermischung der beiden Alkaliionen eintritt. Grund hierfür wäre die Verdrängung des kleineren, schneller diffundierenden Kaliumions durch das größere Cäsiumion. Sind die Größe des einzutragenden Alkaliions und der Atome der deponierten dünnen Metallschicht nahezu identisch, wie im Falle des Kaliumions mit 133 pm und Platin mit 139 pm, kann es zu einer Verschleppung der Rückseitenelektrode in das unterliegende Glassubstrat kommen. Dies konnte in dieser Arbeit anhand eines BIIT-Langzeitbombardements und anschließender ToF-SIMS Tiefenprofilierung für  $K^+@ (Cs^+@ PPX|Pt|Glas)$  aufgezeigt werden.

Um die Aktivierungsenergie des Ionentransports durch die Polymerfilme zu ermitteln, wurden temperaturabhängige Strom-Zeit-Kurven aufgenommen und daraus die Aktivierungsenergie berechnet. Anknüpfend an frühere Arbeiten, in denen der Kaliumionentransport durch einen PPX-Film mit einem Wert von 2.74 eV bestimmt worden ist <sup>[11],[117,202]</sup>, wurden in dieser Arbeit der Cäsiumionentransport durch einen PPX-Film auf Edelstahl und auf Nickel untersucht. Für den PPX-Film auf der Edelstahlrückseitenelektrode ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $0.999 \text{ eV} \pm 0.198 \text{ eV}$ , was vergleichbar mit dem Kaliumtransport in Gläsern ist <sup>[192],[22],[193],[148]</sup>. Für den Cäsiumtransport durch PPX auf einem Nickelsubstrat ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $0.551 \text{ eV} \pm 0.135 \text{ eV}$ . Dies ist vergleichbar mit der Aktivierungsenergie für die in dieser Arbeit untersuchten Polymerelektrolytmultilagen  $(PAH/PSS)_n$ , die anhand eines 12 Doppellagen dicken  $(PAH/PSS)_{12}$ -Films in dieser Arbeit zu  $0.49 \text{ eV} \pm 0.04 \text{ eV}$  bestimmt worden ist.

### **$(PAH/PSS)_n$ -Filme**

Die Polymerelektrolytmultilagen  $(PAH/PSS)_n$  stellen die zweite Substanzklasse der untersuchten Materialien in dieser Arbeit dar. Wie bereits erwähnt wurde die Aktivierungsenergie für einen  $(PAH/PSS)_{12}$ -Film, bestehend aus 12 Doppellagen (DL) Poly(allylaminhydrochlorid) und Poly(styrol-4-natriumsulfonat), in einer temperaturabhängigen Messung zu  $0.49 \text{ eV} \pm 0.04 \text{ eV}$  bestimmt. Dieser Wert stimmt wiederum gut mit literaturbekannten Wert von 0.61 eV aus CV- und IS-Messungen überein <sup>[20]</sup>. Beim Vergleich mit einer früher ermittelten Aktivierungsenergie

von 1.77 eV via BIIT, ergibt sich eine deutliche Abweichung. Grund hierfür ist allerdings die unterschiedliche Präparationsmethode im damaligen Experiment in Form eines aufgetropften Films anstatt der hier und bei Silva et al. [20] verwendeten *dip coating* Methode. Denkbar ist, dass der Ionentransport richtungsabhängig erfolgt und diese Richtung durch die Präparationsmethode festgelegt wird. Ein anderer Grund könnte durch die intrinsischen Ladungsträger gegeben sein, die in den Syntheseprozessen in unterschiedlichen Mengen mit eingeschlossen werden und zur veränderten Aktivierungsenergien führen. Um diese These zu verifizieren sollten zukünftig weitere Messungen für die Aktivierungsenergie mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen durchgeführt werden. Zusätzlich konnte bei der temperaturabhängigen Messung der Strom-Spannungs-Kurven eine temperaturabhängige Verschiebung des Spannungs-Offsets von 1.56 V bei 333 K zu 1.78 V bei 339 K ermittelt werden. Diese temperaturabhängige Offset-Verschiebung bedingt durch die Kupferrückseitenelektrode ist in Übereinstimmung mit temperaturabhängigen Offset-Verschiebungen von Gläsern auf einer Platin- und einer Goldelektrode [177].

Neben der temperaturabhängigen Messung erfolgte in dieser Arbeit eine dickenabhängige Leitfähigkeitsstudie für 1 Doppellage bis 18 Doppellagen (PAH/PSS)<sub>n</sub>. Die Leitwerte liegen im Bereich von  $G = 9.22 \cdot 10^{-13} S$  für 2 Doppellagen und maximal  $G = 2.97 \cdot 10^{-11} S$  für einen 8 Doppellagen umfassenden (PAH/PSS)<sub>8</sub>-Film. Wird der Leitwert in Abhängigkeit von der Lagendicke betrachtet, so wird ein zweigeteilter Trend ersichtlich. Von 2 Doppellagen bis 8 Doppellagen erfolgt ein Anstieg des Leitwerts mit zunehmender Schichtdicke, der sich durch eine Approximation der Form  $I_{det} = 2.26 \text{ pA} + 4.111 \text{ pA} V^{-3.17} \cdot U_{rep}^{3.17}$  oder über eine exponentielle Approximation beschreiben lässt. Dies stellt eine Abweichung vom NPP-Modell dar, welches einen Abfall des Leitwerts  $G \propto d^{-1}$  mit zunehmender Schichtdicke vorhersagen würde [22,116]. Zur qualitativen Erklärung der Abweichung ist eine Erweiterung des bisherigen Modells durch das 3-Zonen-Modell [19] und des *capillary membrane* [70] notwendig. Das *capillary membrane* Modell beschreibt die Veränderung der Leitfähigkeit durch sukzessives Schließen von Poren, sodass ab etwa 7 DL ein homogener geschlossener Film vorliegt und sich ab diesem Wert die Leitfähigkeit verändert. Dies konnte in dieser Arbeit für Filme ab 8 DL bestätigt werden. Allerdings müsste nach dem *capillary membrane* Modell für 1-6 DL höhere Werte des Leitwerts ersichtlich sein als für 8 DL. Dies konnte in den Messungen dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Der Blick auf das 3-Zonen-Modell bringt Klarheit, warum die ersten Schichten ein anderes Verhalten zeigen. Es unterteilt den PEM-Film in 3 Zonen, einen substratdominierten innersten Film, der ca. 3 DL umfasst. Innerhalb dieser Lagen ist kein lineares Wachstum der Polymerelektrolytmultilagen zu verzeichnen, bedingt durch die Rauigkeit der Elektrodenoberfläche und deren Ladungsdichte [65]. Möglich ist, dass dies ein Grund für das anomale Verhalten der Leitwerte im Bereich von 1 DL bis zu 8 DL prägt. Daran schließt sich eine innere Zone an, die das *bulk*-Verhalten des

Films widerspiegelt und den Abfall des Leitwerts  $\propto d^{-1}$  mit zunehmender Schichtdicke bewirkt. Die dritte, äußere Zone wird durch die Oberfläche beeinflusst, spielt jedoch keine Rolle bei dem Verlauf der Leitwerte<sup>[19]</sup>. Der (PAH/PSS)<sub>1</sub>-Film, der nur eine Doppellage beinhaltet, sticht dennoch aus den beiden Trends heraus. Grund dafür ist die reine Grenzflächeneigenschaft des Films, die sowohl die Struktur des Substrats, als auch von der Umgebung beeinflusst. Ein interessanter Aspekt, der weiterer Untersuchungen bedarf, ist das Abknicken einzelner Strom-Spannungs-Kurven, bei Energien von 1.7 eV bzw. 2.5 eV. Dies entspricht Werten der Aktivierungsenergie für den Transport von Chloridionen <sup>[74]</sup> oder anderer intrinsischer Ionen wie Natrium oder Protonen.

In dieser Arbeit konnte eine Vielzahl an Korrelationen zwischen der Struktur des Polymers und dessen Einfluss auf die Strom-Zeit- und Strom-Spannungs-Kurven des BIIT-Experiments als auch die Ionenverteilung innerhalb des Polymerfilms durch ToF-SIMS Tiefenprofilierungen herausgearbeitet werden. Gleiches galt für den Einfluss der Rückseitenelektrode auf die Strom-Zeit- und Strom-Spannungs-Kurven sowie die ToF-SIMS Tiefenprofile. Dennoch sind einige Fragen bis dato ungeklärt und bedürfen weiterer Untersuchungen. Insbesondere die Strom-Zeit-Charakteristiken und die daraus erhaltenen Parameter wie die Zeitkonstante oder die Dicke der Doppelschicht sind noch nicht komplett verstanden. Dazu ist es aber auch notwendig die elektronischen und ionischen Anteile, die zur Strom-Zeit-Charakteristik und damit zur eingetragenen Ladungsmenge beitragen, differenzieren zu können. Neben dem Alkaliionenbombardement wären deshalb Bombardements mit Elektronenstrahlen ratsam, um offenen Fragen für beide Polymersysteme klären zu können. Des Weiteren wäre es von Vorteil die Anzahl der NIPs zukünftig besser steuern oder quantifizieren zu können, um herauszufinden ab welchem Anteil der NIPs sich die Strom-Spannungs-Kurven merklich vom quadratischen zum linearen Zusammenhang verändern. Zukünftige Bombardements, insbesondere mit Lithiumionen, könnten zur Aufklärung der Probleme bei den Lithium-Metall-Batterien beitragen <sup>[143]</sup>. Neben den bisherigen Polymersystemen PPX-N und (PAH/PSS)<sub>n</sub> sind weitere Polymersysteme angedacht wie beispielsweise das chlorierte PPX-C. Bei den PEM sind zudem weitere Experimente Gegenstand der aktuellen Forschung, welche die Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Veränderungen einzelner Präparationsschritte untersucht. Dazu gehören die Variation der wässrigen Salzlösung in Gehalt und Art der Ionen. Rein apparativ wäre der Aufbau eines beweglichen Probenhalters in der (PAH/PSS)<sub>n</sub>-Apparatur analog zur PPX-Apparatur vorzunehmen, um ein häufiges Öffnen der Apparatur zu umgehen.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- [2] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 6332–6341.
- [3] C. Pereira-Nabais, J. Światowska, A. Chagnes, F. Ozanam, A. Gohier, P. Tran-Van, C.-S. Cojocar, M. Cassir, P. Marcus, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 266, 5–16.
- [4] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, V. Eshkenazy, *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 2197–2204.
- [5] P. B. Balbuena, *AIP Conf. Proc.* **2014**, 1597, 82–97.
- [6] Prof. Dr. Weitzel, persönliche Mitteilung.
- [7] M. Szwarc, *Polym. Eng. Sci.* **1976**, 16, 473–479.
- [8] [http://scscoatings.com/de/parylene\\_applications/automotive\\_coatings.aspx](http://scscoatings.com/de/parylene_applications/automotive_coatings.aspx), abgerufen am 21.04.2015.
- [9] P. Hanefeld, U. Westedt, R. Wombacher, T. Kissel, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 2086–2090.
- [10] M. Noster, *Temperaturabhängigkeit des Bombardement induzierten Kaliumionentransports durch dünne Poly(p-xylylen)-Filme*, Masterarbeit, Marburg, **2013**.
- [11] S. Schulze, *Zeit-und energieaufgelöster Transport von Kaliumionen durch ultradünne Polymere*, Dissertation, Marburg, **2013**.
- [12] P. Hanefeld, F. Sittner, W. Ensinger, A. Greiner, *e-polymers* **2006**.
- [13] X. Qiu, E. Donath, H. Möhwald, *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, 286, 591–597.
- [14] M. Ochs, S. Carregal-Romero, J. Rejman, K. Braeckmans, S. C. De Smedt, W. J. Parak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 695–699.
- [15] S. Carregal-Romero, P. Rinklin, S. Schulze, M. Schäfer, A. Ott, D. Hühn, X. Yu, B. Wolfrum, K.-M. Weitzel, W. J. Parak, *Macromol. rap. commun.* **2013**, 34, 1820–1826.
- [16] L. L. Del Mercato, A. Z. Abbasi, W. J. Parak, *Small* **2011**, 7, 351–363.
- [17] O. Kreft, A. M. Javier, G. B. Sukhorukov, W. J. Parak, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4471.
- [18] S. V. P. Barreira, V. García-Morales, C. M. Pereira, J. A. Manzanares, F. Silva, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17973–17982.
- [19] G. Ladam, P. Schaad, J. C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, F. Cuisinier, *Langmuir* **1999**, 16, 1249–1255.

- [20] T. H. Silva, V. Garcia-Morales, C. Moura, J. A. Manzanares, F. Silva, *Langmuir* **2005**, *21*, 7461–7467.
- [21] D. Budina, J. Zakel, J. Martin, P. Menezes, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Z. Phys. Chem.* **2014**, *228*.
- [22] P. V. Menezes, J. Martin, M. Schäfer, H. Staesche, B. Roling, K.-M. Weitzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20123–20128.
- [23] C.-M. Chou, K.-C. Hsieh, C.-J. Chung, J.-L. He, *Surf. Coat. Tech.* **2010**, *204*, 1631–1636.
- [24] U. Westedt, M. Wittmar, M. Hellwig, P. Hanefeld, A. Greiner, A. K. Schaper, T. Kissel, *J. Control. Release* **2006**, *111*, 235–246.
- [25] J. Lahann, M. Balcells, H. Lu, T. Rodon, K. F. Jensen, R. Langer, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2117–2122.
- [26] J. Lahann, D. Klee, W. Pluester, H. Hoecker, *Biomater.* **2001**, *22*, 817–826.
- [27] P. Mostafalu, S. Sonkusale, *Biosensors & bioelectronics* **2014**, *54*, 292–296.
- [28] W. R. Dolbier Jr., W. F. Beach, *J. Fluorine Chem.* **2003**, *122*, 97–104.
- [29] B. Mitu, S. Bauer-Gogonea, H. Leonhartsberger, M. Lindner, S. Bauer, G. Dinescu, *Surf. Coat. Tech.* **2003**, *174–175*, 124–130.
- [30] W. F. Gorham, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1966**, *4*, 3027–3039.
- [31] J. B. Fortin, T.-M. Lu, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1945–1949.
- [32] J.-H. Park, *Chemical Vapour Deposition*, 2. Aufl., ASM International, Scarborough, **2001**.
- [33] J. F. Gaynor, *Polymeric Thin Films by Chemical Vapor Polymerization for the Microelectronics Industry, Dissertation*, Blacksburg, **1995**.
- [34] P. Kramer, A. K. Sharma, E. E. Hennecke, H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 475–491.
- [35] G. Surendran, M. Gazicki, W. J. James, H. Yasuda, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1987**, *25*, 1481–1503.
- [36] R. Iwamoto, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11*, 2403–2411.
- [37] A. Kahouli, A. Sylvestre, S. Pairis, J.-F. Laithier, *Polymer* **2012**, *53*, 3001–3007.
- [38] C. Schmidt, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, A. Hasenhindl, W. Gronski, M. Ishaque, A. Greiner, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 232–235.
- [39] H. Li, A. Moshonov, J. D. Muzzy, R. A. Olsen, *Polym. Compos.* **1992**, *13*, 402–407.
- [40] S. Kubo, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1972**, *10*, 1949–1966.
- [41] S. Kubo, B. Wunderlich, *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 4558–4565.

- [42] B. Smarsly, F. Brink-Spalink, O. Schäfer, C. Schmidt, A. Greiner, W. Ruland, J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 714–718.
- [43] R. Iwamoto, R. C. Bopp, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1975**, *13*, 1925–1938.
- [44] Y.-S. Yeh, James, W. J., H. Yasuda, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1990**, *28*, 545–568.
- [45] K. Tsukagoshi, I. Yagi, K. Shigeto, K. Yanagisawa, J. Tanabe, Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 183502.
- [46] J. S. Juneja, P.-I. Wang, T. Karabacak, T.-M. Lu, *Thin Solid Films* **2006**, *504*, 239–242.
- [47] D. R. Strel'tsov, E. I. Grigor'ev, P. V. Dmitryakov, N. A. Erina, K. A. Mailyan, A. V. Pebalk, S. N. Chvalun, *Polym. Sci. Ser. A* **2009**, *51*, 881–890.
- [48] K. M. Vaeth, K. F. Jensen, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1305–1313.
- [49] D. Stein, M. Kruithof, C. Dekker, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 035901.
- [50] van der Heyden, Frank H. J., D. J. Bonthuis, D. Stein, C. Meyer, C. Dekker, *Nano Lett* **2007**, *7*, 1022–1025.
- [51] V. Wesp, J. Zakel, M. Schäfer, I. Paulus, A. Greiner, K.-M. Weitzel, *Electrochimica Acta*.
- [52] F. Sittner, W. Ensinger, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 4559–4564.
- [53] B. E. Rapp, A. Voigt, M. Dirschka, K. Länge, *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 4884–4888.
- [54] Y. Zhu, J. Shi, W. Shen, X. Dong, J. Feng, M. Ruan, Y. Li, *Angew.Chem.* **2005**, *117*, 5213–5217.
- [55] G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **1992**, *210-211*, 831–835.
- [56] G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232–1237.
- [57] G. Decher, J. B. Schlenoff, *Multilayer Thin Films. Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [58] S. Yilmaztürk, H. Deligöz, M. Yilmazoglu, H. Damyan, F. Öksüzömer, S. N. Koç, A. Durmuş, M. A. Gürkaynak, *J. Membr. Sci.* **2009**, *343*, 137–146.
- [59] M. Gopinadhan, O. Ivanova, H. Ahrens, J.-U. Günther, R. Steitz, C. A. Helm, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8426–8434.
- [60] H. Riegler, F. Essler, *Langmuir* **2002**, *18*, 6694–6698.
- [61] Y. Akgöl, C. Hofmann, Y. Karatas, C. Cramer, H.-D. Wiemhöfer, M. Schönhoff, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8532–8539.
- [62] M. Michel, V. Toniazzo, D. Ruch, V. Ball, *ISRN Mat. Sci.* **2012**, *2012*.
- [63] Y. Akgöl, C. Hofmann, Y. Karatas, C. Cramer, H.-D. Wiemhöfer, M. Schönhoff, *The journal of physical chemistry. B* **2007**, *111*, 8532–8539.

- [64] O. Ivanova, O. Soltwedel, M. Gopinadhan, R. Köhler, R. Steitz, C. A. Helm, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7179–7185.
- [65] F. Caruso, K. Niikura, D. Neil Furlong, Y. Okahata, *Langmuir* **1997**, *13*, 3422–3426.
- [66] J. Schmitt, T. Grünewald, G. Decher, P. S. Pershan, K. Kjær, M. Lösche, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7058–7063.
- [67] P. Lavalle, C. Gergely, F. J. G. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J. C. Voegel, C. Picart, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4458–4465.
- [68] G. K. Auernhammer, H.-J. Butt, D. Vollmer (Hrsg.) *Progress in Colloid and Polymer Science*, Springer, Berlin/Heidelberg, **2008**.
- [69] Z. Feldötö, I. Varga, E. Blomberg, *Langmuir* **2010**, *26*, 17048–17057.
- [70] V. García-Morales, T. H. Silva, C. Moura, J. A. Manzanares, F. Silva, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *569*, 111–119.
- [71] J. J. Harris, M. L. Bruening, *Langmuir* **2000**, *16*, 2006–2013.
- [72] Y. Akgöl, C. Cramer, C. Hofmann, Y. Karatas, H.-D. Wiemhöfer, M. Schönhoff, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7282–7287.
- [73] M. Hara, Lee, A. H., J. Wu, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1987**, *25*, 1407–1418.
- [74] A. W. Imre, M. Schönhoff, C. Cramer, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 134905.
- [75] M. Schönhoff, A. W. Imre, A. Bhide, C. Cramer, *Z. Phys. Chem.* **2010**, *224*, 1555–1589.
- [76] P. Contamin, G. Slodzian, *Applied Physics Letters* **1968**, *13*, 416–417.
- [77] S. De, C. Cramer, M. Schönhoff, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8936–8943.
- [78] O. Richardson, *Phys. Rev.* **1924**, *23*, 153–155.
- [79] O. W. Richardson, Young, A. F. A., *Proc. Roy. Soc. A* **1925**, *107*, 377–410.
- [80] I. Langmuir, *Phys. Rev.* **1913**, *2*, 450–486.
- [81] I. Langmuir, K. H. Kingdon, *Proc. Roy. Soc. A* **1925**, *107*, 61–79.
- [82] C. Child, *Phys. Rev. (Series I)* **1911**, *32*, 492–511.
- [83] T. Kolling, A. Schlemmer, C. Pietzonka, B. Harbrecht, K.-M. Weitzel, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 014105.
- [84] W. Schottky, *Z. Physik* **1923**, *14*, 63–106.
- [85] Simmons, J. G., *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *15*, 967–968.
- [86] J. Blewett, E. Jones, *Phys. Rev.* **1936**, *50*, 464–468.
- [87] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [88] S. Schuld, *Untersuchung thermionischer Alkali-Ionenemitter in einem erweiterten Temperaturbereich, Masterarbeit*, Marburg, **2012**.

- [89] D. Palmer, E. H. Salje, *Phys. Chem. Miner.* **1990**, 17, 444-452.
- [90] I. Yanase, H. Kobayashi, Y. Shibasaki, T. Mitamura, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 2693–2695.
- [91] J. Stastna, D. de Kee, *Transport properties in polymers*, Technomic Pub. Co., Lancaster, Pa., **1995**.
- [92] K. Przibram, *Pflugers Arch. EJP* **1913**, 153, 401-405.
- [93] M. V. Smoluchowski, *Ann. Phys.* **1916**, 353, 1103–1112.
- [94] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1906**, 324, 371–381.
- [95] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, 322, 549–560.
- [96] T. R. Marrero, E. A. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, 1, 3–118.
- [97] D. F. Othmer, M. S. Thakar, *Ind. Eng. Chem.* **1953**, 45, 589–593.
- [98] L. L. Latour, P. P. Mitra, R. L. Kleinberg, C. H. Sotak, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1993**, 101, 342–346.
- [99] L. G. Harrison, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, 57, 1191–1199.
- [100] E. L. Cussler, *Diffusion-Mass Transfer in Fluid Systems*, 3. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **2009**.
- [101] R. J. D. Tilley, *Understanding Solids. The Science of Materials*, 2. Aufl., Wiley, Chichester, **2013**.
- [102] A. T. Dibenedetto, *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* **1964**, 2, 3585–3602.
- [103] W. W. Brandt, *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1080–1085.
- [104] R. J. Pace, A. Datyner, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1979**, 17, 437–451.
- [105] H. Fujita, A. Kishimoto, *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 393–398.
- [106] H. Fujita, A. Kishimoto, *J. Polym. Sci.* **1958**, 28, 547–567.
- [107] Horas, J. A., Rizzotto, M. G., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1989**, 27, 175–187.
- [108] T. van Dijk, A. J. Burggraaf, *Phys. Status Solidi A* **1981**, 63, 229–240.
- [109] H. L. Tuller, *Solid State Ionics* **2000**, 131, 143–157.
- [110] K. Tan, H. Zhang, M. Wen, Z. Du, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132, n/a.
- [111] S. Rodewald, J. Fleig, J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 521–530.
- [112] R. de Souza, M. Martin, *Bunsenmagazin* **2006**, 8.
- [113] S. Baranovski, *Charge transport in disordered solids with applications in electronics*, Wiley, Chichester, England, **2006**.
- [114] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* **1993**, 22, 111–195.
- [115] M. Gräf, *Untersuchungen zum Ionenstransport in dünnen  $\text{Cu}_x\text{Ta}_{1-y}\text{S}_2$  und  $\text{PrMnO}_3$*



- Proben mit Hilfe des Bombardement induzierten Ionentransports*, Bachelorarbeit, Marburg, **2014**.
- [116] M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 20112–20122.
- [117] S. Schulze, M. Schäfer, A. Greiner, K.-M. Weitzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 1481–1487.
- [118] M. Cetinkaya, *Synthesis and Characterization of Nanostructured Poly(p-xylylene) Films*, Dissertation, Pennsylvania, **2008**.
- [119] M. C. Demirel, *Colloids Surf. A* **2008**, 321, 121–124.
- [120] M. Cetinkaya, S. Boduroglu, M. C. Demirel, *Polymer* **2007**, 48, 4130–4134.
- [121] K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57.
- [122] T. B. Boving, P. Grathwohl, *J. Contam. Hydrol.* **2001**, 53, 85–100.
- [123] R. W. Korsmeyer, R. Gurny, E. Doelker, P. Buri, N. A. Peppas, *Int. J. Pharm.* **1983**, 15, 25–35.
- [124] L. Shen, Z. Chen, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 3748–3755.
- [125] J. Maier, *Festkörper-Fehler und Funktion. Prinzipien der Physikalischen Festkörperchemie*, Teuber Studienbücher Chemie, Stuttgart, **2000**.
- [126] E. Spenke, *Elektronische Halbleiter. Eine Einführung in die Physik der Gleichrichter und Transistoren*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1955**.
- [127] D. Budina, *unveröffentlichte Ergebnisse im Rahmen der Doktorarbeit*.
- [128] W. Schottky, H. Rothe, *Handbuch der Experimentalphysik. Physik der Glühelektroden*, Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H., Leipzig, **1928**.
- [129] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 2047.
- [130] J. G. Thevenin, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 273.
- [131] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *J. Power Sources* **2005**, 147, 269–281.
- [132] S. Shi, P. Lu, Z. Liu, Y. Qi, L. G. Hector, H. Li, S. J. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15476–15487.
- [133] F. Liao, J. Światowska, V. Maurice, A. Seyeux, L. H. Klein, S. Zanna, P. Marcus, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 283, 888–899.
- [134] K. Edström, M. Herstedt, D. P. Abraham, *J. Power Sources* **2006**, 153, 380–384.
- [135] A. M. Andersson, A. Henningson, H. Siegbahn, U. Jansson, K. Edström, *J. Power Sources* **2003**, 119–121, 522–527.

- [136]E. Peled, D. Bar Tow, A. Merson, A. Gladkich, L. Burstein, D. Golodnitsky, *J. Power Sources* **2001**, 97–98, 52–57.
- [137]K. W. Schroder, H. Celio, L. J. Webb, K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 19737–19747.
- [138]C. Daniel, J. O. Besenhard, *Handbook of battery materials*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [139]K.-N. Jung, J.-I. Lee, J.-H. Jung, K.-H. Shin, J.-W. Lee, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5458–5461.
- [140]J. W. Fergus, *J. Power Sources* **2010**, 195, 4554–4569.
- [141]E. Pippel, J. Woltersdorf, *Acta Phys. Pol., A* **1996**, 89, 209–218.
- [142]M. Flasque, A. Nguyen Van Nhien, J. Swiatowska, A. Seyeux, C. Davoisne, F. Sauvage, *Chem. Phys. Chem.* **2014**, 15, 1126–1137.
- [143]A. Prowald, S. Zein El Abedin, N. Borisenko, F. Endres, *Z. Phys. Chem.* **2012**, 226, 121–128.
- [144]R. A. De Souza, M. Martin, *Phys. Status Solidi C* **2007**, 4, 1785–1801.
- [145]R. A. de Souza, M. Martin, *MRS Bulletin* **2009**, 34, 907–914.
- [146]J. C. Vickerman, D. Briggs, *ToF-SIMS. Surface analysis by mass spectrometry*, IM, Chichester, **2001**.
- [147]B. T. Chait, K. G. Standing, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1981**, 40, 185–193.
- [148]J. Zakel, *Dissertation. Tiefenprofiluntersuchungen an ionenleitenden Gläsern mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)*, Marburg, **2014**.
- [149]L. Bischoff, W. Pilz, P. Mazarov, A. D. Wieck, *Appl. Phys. A* **2010**, 99, 145–150.
- [150]V. S. Smentkowski, *Surface Analysis and Techniques in Biology*, Springer, Cham, **2014**.
- [151]ION-TOF GmbH Münster, ToF-SIMS help, Surface Lab 6.1, 2010. *Surface Lab 6.1*, Münster.
- [152]V. Shutthanandan, Z. Zhu, M. L. Stutzman, F. E. Hannon, C. Hernandez-Garcia, M. I. Nandasiri, Kuchibhatla, S. V. N. T., S. Thevuthasan, W. P. Hess, *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **2012**, 15.
- [153]M. de Bardi, H. Hutter, M. Schreiner, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 282, 195–201.
- [154]R. N. S. Sodhi, *The Analyst* **2004**, 129, 483–487.
- [155]E. de Hoffmann, V. Stroobant, *Mass Spectrometry-Principles and Applications*, 3. Aufl., Wiley, Chichester, **2007**.

- [156]G. Hinterndorfer, *Diplomarbeit. Simulationssoftware für ein Sekundärionen-Flugzeit-Massenspektrometer zur Untersuchung von Kometenstaub*, **2001**.
- [157]J. Ladislav Wiza, *Nuclear Instruments and Methods* **1**, 162, 587–601.
- [158]P. Sigmund, *Phys. Rev.* **1969**, *184*, 383–416.
- [159]V. R. Deline, W. Katz, C. A. Evans, P. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *33*, 832–835.
- [160]A. Benninghoven, Sichter mann, W. K., *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1180–1184.
- [161]P.A.W. van der Heide, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2002**, *194*, 489–502.
- [162]P.A.W. van der Heide, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 6456–6458.
- [163]C. Bulle-Lieuwma, W. van Gennip, J. van Duren, P. Jonkheijm, R. Janssen, J. W. Niemantsverdriet, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *203-204*, 547–550.
- [164]L. Reimer, *Image Formation in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy*, SPIE, Washington, **1999**.
- [165]L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy-Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2. Aufl., Springer, Berlin/Heidelberg, **1998**.
- [166]A. Khursheed, *Scanning Electron Microscope Optics and Spectrometers*, World Scientific, Singapore, **2011**.
- [167]D. Hühn, A. Govorov, P. R. Gil, W. J. Parak, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 294–303.
- [168]<http://www.nb.uw.edu/system/files/IontofSampleHolders.JPG>, abgerufen am 21.04.2015.
- [169]J. Martin, *Bombardement Induzierter Ionentransport-Eine Untersuchung von alkaliionenleitenden Phosphatgläsern*, Masterarbeit, Marburg, **2013**.
- [170]I. M. Hodge, M. D. Ingram, A. R. West, *J. Electroanal. Chem.* **1976**, *74*, 125–143.
- [171]D. Qu, H. Shi, *J. Power Sources* **1998**, *74*, 99–107.
- [172]E. Spohr, *Solid State Ionics* **2002**, *150*, 1–12.
- [173]T. Vossmeier, G. Reck, B. Schulz, L. Katsikas, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12881–12882.
- [174]E. Neumann, M. Schaefer-Ridder, Y. Wang, P. H. Hofschneider, *The EMBO Journal* **1982**, *1*, 841–845.
- [175]I. P. Sugar, E. Neumann, *Biophys. Chem.* **1984**, *19*, 211–225.
- [176]B. Boddenberg, *Bunsenmagazin* **2010**, 23–28.
- [177]N. Bock, *Bombardement induzierter Rb<sup>+</sup>-Transport durch Calcium-Phosphat Gläser-Untersuchungen zum Offset in Strom-Spannungskurven*, Bachelorarbeit, Marburg, **2014**.

- [178]T. Kolling, *Transportprozesse von Kalium-und Cäsium-Ionen durch Porositäten in freistehenden Membranen Poly(para)xylylen*, Dissertation, Marburg, **2009**.
- [179]K. Roselieb, A. Jambon, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, 61, 3101–3110.
- [180]A. Jambon, J.-P. Carron, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1976**, 40, 897–903.
- [181]A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4818–4821.
- [182]A. Karpov, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 84–90.
- [183]A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [184]A. Benninghoven, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1023–1043.
- [185]M. Gellert, K. I. Gries, J. Zakel, S. Kranz, S. Bradler, E. Hornberger, S. Muller, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz et al., *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, A754.
- [186]A. D. Pelton, *Bull. APD* **1986**, 7, 19-23.
- [187]M. Heinebrodt, N. Malinowski, F. Tast, W. Branz, Billas, I. M. L., T. P. Martin, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 9915–9921.
- [188]R. V. G. Rao, M. Bhattacharyya, *Phys. Status Solidi A* **1987**, 103, 79–84.
- [189]A. Sommer, *Nature* **1943**, 152, 215.
- [190]M. Jansen, *Solid State Sciences* **2005**, 7, 1464–1474.
- [191]C. Feldmann, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1049–1050.
- [192]L. Rossrucker, *Masterarbeit. Temperaturabhängigkeit des Kaliumionentransports durch ionenleitende Gläser*, Marburg, **2011**.
- [193]C. R. Mariappan, B. Roling, *Solid State Ionics* **2008**, 179, 671–677.
- [194]P. V. Menezes, J. Martin, M. Schäfer, H. Staesche, B. Roling, K.-M. Weitzel, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, 13, 20123–20128.
- [195]D. M. Pai, J. F. Yanus, M. Stolka, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4714–4717.
- [196]M. Eikerling, A. A. Kornyshev, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 502, 1–14.
- [197]V. Wesp, M. Hermann, M. Schäfer, J. Hühn, W. Parak, K.-M. Weitzel, *eingereicht bei PCCP*, 2015.
- [198][http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi), abgerufen am 21.04.2015.
- [199]J. J. Ramsden, Y. M. Lvov, G. Decher, *Thin Solid Films* **1995**, 254, 246–251.
- [200]U. Göschel, H. Walter, *Langmuir* **2000**, 16, 2887–2892.
- [201]M. A. Groeber, B. K. Haley, M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, S. Ghosh, *Mater. Charact.* **2006**, 57, 259–273.

[202]S. Schulze, J. Zakel, M. Schafer, K.-M. Weitzel, *IEEE TDEI* **2012**, 19, 1167–1174.

## 7. Anhang

### A. Elektrochemische Beschreibung des BIIT-Berechnung des Ionenstroms in Abhängigkeit von den Potentialen

Ausgehend von Gleichung (54) soll mithilfe der Gleichungen (45-53) die Gleichung (58) ermittelt werden. Zuerst erfolgt die Multiplikation des Terms mit der Faraday-Konstante  $F$ .

$$\begin{aligned}\phi_{PPX,OF} - \phi_{Me,Masse} &= U_{ViaR} \cdot F \\ F\phi_{PPX,OF} - F\phi_{Me,Masse} &= FU_{ViaR}\end{aligned}\quad \text{Gleichung (54a)}$$

Durch Ersetzen von  $F\phi_{Polymer,OF}$  mit Gleichung (51) ergibt sich:

$$(-\Psi_{Ion,OF} + F\phi_{Vak,PPX} - \mu_{Ion,PPX,OF}) - F\phi_{Me,Masse} = FU_{ViaR} \quad \text{Gleichung (54b)}$$

Mit der Annahme, dass  $\mu_{Ion,PPX,OF} = \mu_{Ion,PPX,Rück} = \mu_{Ion,PPX}$  und Gleichung (52) ergibt sich folgender Ausdruck:

$$-\Psi_{Ion,OF} + F\phi_{Vak,PPX} - \mu_{Alkalimetall,Me} + \mu_{e-,Me} - F\phi_{Me,Masse} = FU_{ViaR} \quad \text{Gleichung (54c)}$$

Mit Substitution von  $F\phi_{Vak,PPX}$  durch Gleichung (46) folgt:

$$-\Psi_{Ion,OF} + F\phi_{Vak,E} - FB - \mu_{Alkalimetall,Me} + \mu_{e-,Me} - F\phi_{Me,Masse} = FU_{ViaR} \quad \text{Gleichung (54d)}$$

Durch die Verwendung von Gleichung (49), hier in ausführlicher Form erneut dargestellt:

$$\mu_{Ion,E} + F\phi_E + 0.5 \mu_{O^{2-},E} - F\phi_E = -\Psi_{Ion,E} + F\phi_{Vak,E} + \mu_{e-,E} - F\phi_E + 0.25\mu_{O_2Vak}$$

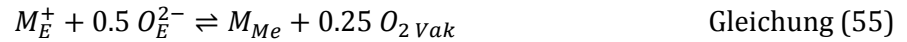
Ergibt sich nach  $\phi_{Vak,E}$  aufgelöst und in Gleichung (55d) eingesetzt folgender Ausdruck:

$$-\Psi_{Ion,OF} + (\mu_{Ion,E} + F\phi_E + 0.5 \mu_{O^{2-},E} - F\phi_E + \Psi_{Ion,E} - \mu_{e^-,E} + F\phi_E - 0.25\mu_{O_2Vak}) - FB - \mu_{Alkalimetall,Me} + \mu_{e^-,Me} - F\phi_{Me,Masse} = FU_{ViaR} \quad \text{Gleichung (54e)}$$

Eine Umstellung und Sortierung der Gleichung liefert:

$$\Psi_{Ion,E} - \Psi_{Ion,OF} - FB + F(\phi_E - \phi_{Me,Masse}) + (\mu_{Ion,E} + 0.5 \mu_{O^{2-},E} - 0.25\mu_{O_2Vak} - \mu_{Alkalimetall,Me}) - \mu_{e^-,E} + \mu_{e^-,Me} = FU_{ViaR} \quad \text{Gleichung (54f)}$$

Der hintere Teil in Klammer beschreibt die zwei stattfindenden Halbzellenreaktionen aus Gleichung (48 und 53), die sich als Redoxgleichung



ausdrücken lassen. Die freie Enthalpie ergibt sich damit zu:

$$-\Delta G_R = \mu_{Ion,E} + 0.5 \mu_{O^{2-},E} - \mu_{Alkalimetall,Me} - 0.25\mu_{O_2Vak} \quad \text{Gleichung (54g)}$$

Die modifizierte Gleichung (54g) wird zu:

$$\Psi_{Ion,E} - \Psi_{Ion,OF} - FB + F(\phi_E - \phi_{Me,Masse}) - \Delta G_R - \mu_{e^-,E} + \mu_{e^-,Me} = FU_{ViaR} \quad \text{Gleichung (54h)}$$

Der Ersatz von  $F\phi_E$  durch Gleichung (48) liefert:

$$\begin{aligned} \Psi_{Ion,E} - \Psi_{Ion,OF} - FB - \mu_{e^-,Est} + F\phi_{Cu,E} + \mu_{e^-,E} - \mu_{e^-,E} + \mu_{e^-,Me} - \\ - F\phi_{Me,Masse} - \Delta G_R = FU_{ViaR} \end{aligned} \quad \text{Gleichung (54i)}$$

Umstellen der Gleichung ergibt:

$$\Psi_{Ion,E} - \Psi_{Ion,OF} - FB + F(\phi_{Est,E} - \phi_{Me,Masse}) + \mu_{e^-,Me} - \mu_{e^-,Est} - \Delta G_R = FU_{ViaR}$$

Das Potential des Kupfers am Emitter wird durch Gleichung (45) ersetzt. Es ergibt sich eine Gleichung in Abhängigkeit von der Repellerspannung:

$$\Psi_{Ion,E} - \Psi_{Ion,OF} - FB + F(U_{rep} + \phi_{Est,Masse} - \phi_{Me,Masse}) + \mu_{e^-,Me} - \mu_{e^-,Est} - \Delta G_R = FU_{ViaR} \quad \text{Gleichung (54j)}$$

Für den Zusammenhang der auf Masse gelegten Potentiale an der Emitter und der Detektorseite gilt folgender Zusammenhang:

$$\mu_{e,Est,Masse} - F\phi_{Est,Masse} = \mu_{e,Me,Masse} - F\phi_{Me,Masse} \quad \text{Gleichung (57)}$$

Wird Gleichung (57) nach dem auf Masse gelegten Potential des Kupfers aufgelöst, so ergibt sich Gleichung (58):

$$\begin{aligned} \Psi_{Ion,E} - \Psi_{Ion,OF} - FB + FU_{rep} + \mu_{e,Est,Masse} - \mu_{e,Me,Masse} + F\phi_{Me,Masse} - F\phi_{Me,Masse} \\ + \mu_{e-,Me,Masse} - \mu_{e-,Est} - \Delta G_R = FU_{ViaR} \end{aligned}$$

$$FU_{ViaR} = FU_{rep} + \Psi_{Ion,E} - \Psi_{Ion,OF} - FB + -\Delta G_R \quad \text{Gleichung (58)}$$

## B. Untersuchte PPX-Proben

Untersuchte Proben					
Probenname	Art des Alkaliions und des Substrats	U-I- und I-t-Kennlinien	T-abhängige Messung/zugehörige Abbildung	ToF-SIMS	Zeitraum
VW131213S01	CsPPXNi	Ja, schneller Abfall, Q	Ja., Abbildung 29, Abbildung 33, Abbildung 32	Ja	07.01.14-25.02.14
VW05022014S03	CsPPXPtGlas	Ja			25.02.14-11.03.14
VW05022014D05	CsPPXPtGlas	Ja, linear	Abbildung 38	Ja	
VW05022014D04	CsPPXPtGlas	Ja, quadratisch	Abbildung 38, Abbildung 41	Ja	
VW131213NiS02	CsPPXNi	Ja, Q, quadratisch	Abbildung 66, Abbildung 67, Abbildung 41, Abbildung 37	Ja	14.04.14-07.05.14
VW111213Est02	CsPPXEst	Ja,quadratisch	Ja, Abbildung 64, Abbildung 65, Abbildung 41	Ja	06.05.14-10.06.14
VW111213NiS04	CsPPXNi	Ja,Q außer 76	Ja,		13.06.14-24.06.14
VW111213NiS05	KCsPPXNi		Abbildung 63	Ja	16.07.14-25.07.14
VW05022014D07	KPPXPtGlas	Ja, linear		Ja	08.10.14-22.10.14
VW05022014D08	KPPXPtGlas	Ja, quadratisch		Ja	22.10.14-30.10.14
VW131213S04	CsPPXCu	ROIs,Probe mit Rillen		Ja	19.12.13-06.01.14
VW220113S05	CsPPXCu	Ja,quadratisch		Ja	02.12.13-19.12.13
VW01082013S05	RbPPXCu	Ja	Abbildung 43, Abbildung 62	Ja	12.11.13-25.11.13
VW01082013S01	KPPXCu		Abbildung 50	Ja	31.10.13-04.11.13
VW01082013S03	PPXCu		Abbildung 87	Ja	
VW19072013D01	KPPXCu	JA, linear	Abbildung 39		12.06.13-24.06.13



Probenname	Art des Alkaliions und des Substrats	U-I- und I-t-Kennlinien	T-abhängige Messung/zugehörige Abbildung	ToF-SIMS	Zeitraum
VW20112013D02	KPPXCu			Ja	28.6.13-02.07.13
VW22012013S03	KPPXCu	Ja,quadratisch	Abbildung 39	Ja	02.06.13-10.06.13
VW22012013S04	KPPXCu			Ja	01.08.13-13.08.13
VW31072013S02	KPPXCu	Ja,quadratisch	Abbildung 39	Ja	04.09.13-13.09.13
VW22012013D01	KPPXCu	Ja,linear	Abbildung 39	Ja	
TM201212_02S01	PPXAuPtGlas	Nein	Abbildung 35	Ja	26.03.15
TM201212_02S02	CsPPXAuPtGlas	Ja, c=1.51	Abbildung 44	Ja	07.01.15-23.01.15
TM201212_02S03	PPXAuPtGlas	Nein	Abbildung 57, Abbildung 58	Ja	25.02.15-25.03.15
TM201212_02S06	PPXPtGlas	Nein		Ja	26.03.15
TM201212_02S07	CsPPXPtGlas	Ja, quadratisch		Ja	26.01.15-12.02.15
TM201212_02S08	CsPPXPtGlas	Ja, quadratisch		Ja	17.02.15-24.02.15
TM20150305S01	PPXAu	Nein	Abbildung 98	Ja	17.04.15
TM20150305S01	CsPPXAu	Ja, linear	Abbildung 45,Abbildung 97, Abbildung 99	Ja	26.03.15-16.04.15

### C. SIMION Dateien zum Apparaturumbau

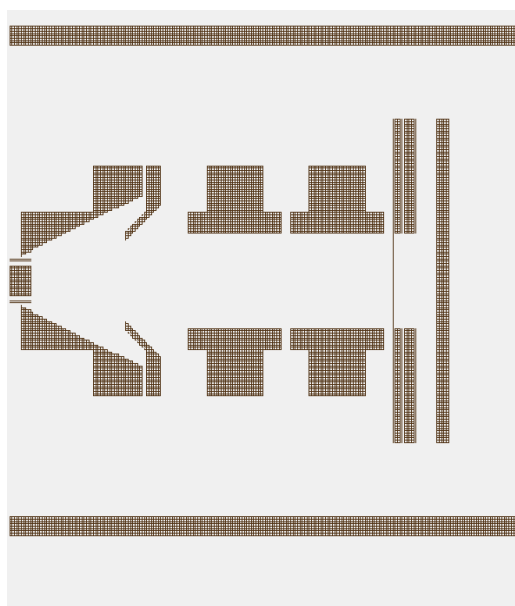


Abbildung 76: Ionenoptik der PPX-BIIT-Apparatur zu Beginn der Arbeit.

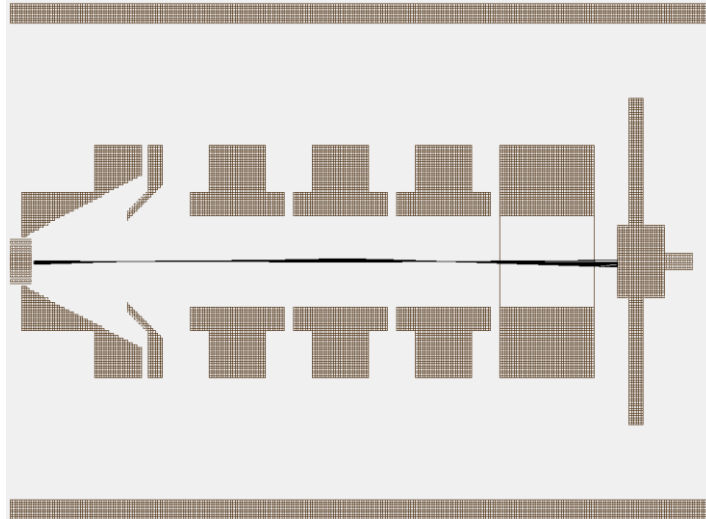


Abbildung 77: Verkleinerung der Probenfläche von  $r=35$  mm auf  $r=4$  mm.

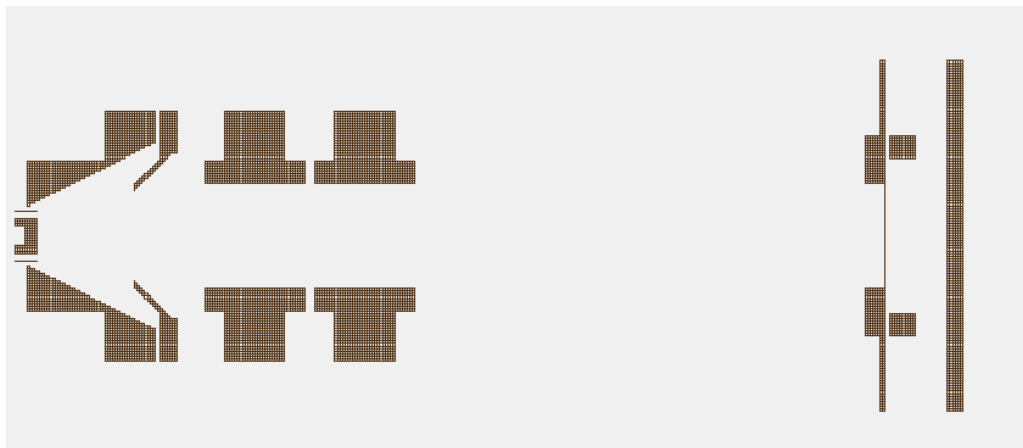


Abbildung 78: Vergrößerung des Probenabstands um 90 mm.

### **SIMION Gem.file für die konische Ionenoptik**

pa\_define(220,220,860,p,xy) ; 43x, 43y, 150z 3D Planar xy mirrored

; scaled for 0.25 mm/grid unit

```
e(1)
{
  Fill
  {
    within{cylinder(0,0,859,219,219,859)}
    notin{cylinder(0,0,859,202,202,859)}
  }
}
e(2)
{
```

```

fill
{

within{cylinder(0,0,859,14,,18)}
    notin{cylinder(0,0,859,8,,6)}
    notin{cylinder(0,0,859,6,,2)}

}
}

e(3)
{
fill
{

within{cylinder(0,0,859,20,,18)}
    notin{cylinder(0,0,859,18,,18)}

}
}

e(4)
{
fill
{
    within{cylinder(0,0,849,60,,2)}
    notin{cylinder(0,0,849,22,,2)}
    within{cylinder(0,0,847,60,,2)}
    notin{cylinder(0,0,847,23,,2)}
    within{cylinder(0,0,845,60,,2)}
    notin{cylinder(0,0,845,24,,2)}
    within{cylinder(0,0,843,60,,2)}
    notin{cylinder(0,0,843,25,,2)}
    within{cylinder(0,0,841,60,,2)}
    notin{cylinder(0,0,841,26,,2)}
    within{cylinder(0,0,839,60,,2)}
    notin{cylinder(0,0,839,27,,2)}
    within{cylinder(0,0,837,60,,2)}
    notin{cylinder(0,0,837,28,,2)}
    within{cylinder(0,0,835,60,,2)}
    notin{cylinder(0,0,835,29,,2)}
    within{cylinder(0,0,833,60,,2)}
    notin{cylinder(0,0,833,30,,2)}
    within{cylinder(0,0,831,60,,2)}

```

```

notin{cylinder(0,0,831,31,,2)}
within{cylinder(0,0,829,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,829,32,,2)}
within{cylinder(0,0,827,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,827,33,,2)}
within{cylinder(0,0,825,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,825,34,,2)}
within{cylinder(0,0,823,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,823,35,,2)}
within{cylinder(0,0,821,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,821,36,,2)}
within{cylinder(0,0,819,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,819,37,,2)}
within{cylinder(0,0,817,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,817,38,,2)}
within{cylinder(0,0,815,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,815,39,,2)}
within{cylinder(0,0,813,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,813,40,,2)}
within{cylinder(0,0,811,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,811,41,,2)}
within{cylinder(0,0,809,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,809,42,,2)}
within{cylinder(0,0,807,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,807,43,,2)}
within{cylinder(0,0,805,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,805,44,,2)}
within{cylinder(0,0,803,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,803,45,,2)}
within{cylinder(0,0,801,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,801,46,,2)}
within{cylinder(0,0,799,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,799,47,,2)}
within{cylinder(0,0,797,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,797,48,,2)}
within{cylinder(0,0,795,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,795,49,,2)}
within{cylinder(0,0,793,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,793,50,,2)}
within{cylinder(0,0,791,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,791,51,,2)}
within{cylinder(0,0,789,60,,2)}
notin{cylinder(0,0,789,52,,2)}
within{cylinder(0,0,787,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,787,53,,2)}
within{cylinder(0,0,785,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,785,54,,2)}

```

```

within{cylinder(0,0,783,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,783,55,,2)}
within{cylinder(0,0,781,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,781,56,,2)}
within{cylinder(0,0,779,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,779,57,,2)}
within{cylinder(0,0,777,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,777,58,,2)}
within{cylinder(0,0,775,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,775,59,,2)}
within{cylinder(0,0,773,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,773,60,,2)}
within{cylinder(0,0,771,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,771,61,,2)}
within{cylinder(0,0,769,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,769,62,,2)}
within{cylinder(0,0,767,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,767,63,,2)}
within{cylinder(0,0,763,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,763,64,,2)}
within{cylinder(0,0,761,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,761,65,,2)}
within{cylinder(0,0,759,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,759,66,,2)}
within{cylinder(0,0,757,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,757,67,,2)}
within{cylinder(0,0,755,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,755,68,,2)}
within{cylinder(0,0,753,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,753,69,,2)}
within{cylinder(0,0,751,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,751,70,,2)}
within{cylinder(0,0,749,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,749,71,,2)}
within{cylinder(0,0,747,100,,2)}
notin{cylinder(0,0,747,72,,2)}

```

```

    }
  }
e(5)
  {
    fill
  {

```

```

    within{cylinder(0,0,760,42,,1)}
    notin{cylinder(0,0,760,37,,2)}
    within{cylinder(0,0,759,43,,1)}

```

notin{cylinder(0,0,759,37,,1)}  
 within{cylinder(0,0,758,44,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,758,37,,1)}  
 within{cylinder(0,0,757,45,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,757,37,,1)}  
 within{cylinder(0,0,756,46,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,756,38,,1)}  
 within{cylinder(0,0,755,47,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,755,39,,1)}  
 within{cylinder(0,0,754,48,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,754,40,,1)}  
 within{cylinder(0,0,753,49,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,753,41,,1)}  
 within{cylinder(0,0,752,50,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,752,42,,1)}  
 within{cylinder(0,0,751,51,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,751,43,,1)}  
 within{cylinder(0,0,750,52,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,750,44,,1)}  
 within{cylinder(0,0,749,53,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,749,45,,1)}  
 within{cylinder(0,0,748,54,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,748,46,,1)}  
 within{cylinder(0,0,747,55,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,747,47,,1)}  
 within{cylinder(0,0,746,56,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,746,48,,1)}  
 within{cylinder(0,0,745,57,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,745,49,,1)}  
 within{cylinder(0,0,744,58,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,744,50,,1)}  
 within{cylinder(0,0,743,59,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,743,51,,1)}  
 within{cylinder(0,0,742,60,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,742,52,,1)}  
 within{cylinder(0,0,741,100,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,741,53,,1)}  
 within{cylinder(0,0,740,100,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,740,54,,1)}  
 within{cylinder(0,0,739,100,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,739,55,,1)}  
 within{cylinder(0,0,738,100,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,738,56,,1)}  
 within{cylinder(0,0,737,100,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,737,57,,1)}  
 within{cylinder(0,0,736,100,,1)}  
 notin{cylinder(0,0,736,58,,1)}

```

within{cylinder(0,0,735,100,,1)}
notin{cylinder(0,0,735,59,,1)}
within{cylinder(0,0,734,100,,1)}
notin{cylinder(0,0,734,60,,1)}
within{cylinder(0,0,733,100,,1)}
notin{cylinder(0,0,733,61,,1)}
within{cylinder(0,0,732,100,,1)}
notin{cylinder(0,0,732,62,,1)}
within{cylinder(0,0,731,100,,1)}
notin{cylinder(0,0,731,63,,1)}
within{cylinder(0,0,730,100,,1)}
notin{cylinder(0,0,730,64,,1)}
within{cylinder(0,0,729,100,,1)}
notin{cylinder(0,0,729,65,,1)}

```

```

}
}

```

e(6)

```

{
fill
{
within{cylinder(0,0,705,60,,16)}
notin{cylinder(0,0,705,40,,16)}
within{cylinder(0,0,689,100,,48)}
notin{cylinder(0,0,689,40,,48)}
within{cylinder(0,0,641,60,,16)}
notin{cylinder(0,0,641,40,,16)}

```

```

}
}

```

e(7)

```

{
fill
{
within{cylinder(0,0,617,60,,16)}
notin{cylinder(0,0,617,40,,16)}
within{cylinder(0,0,601,100,,48)}
notin{cylinder(0,0,601,40,,48)}
within{cylinder(0,0,553,60,,16)}
notin{cylinder(0,0,553,40,,16)}

```

```

}
}

```

```

e(8)
{
  fill
  {
    within{cylinder(0,0,169,60,,16)}
    notin{cylinder(0,0,168,40,,15)}
    within{cylinder(0,0,153,100,,48)}
    notin{cylinder(0,0,153,40,,48)}
    within{cylinder(0,0,105,60,,16)}
    notin{cylinder(0,0,105,40,,15)}
  }
}
e(9)
{
  fill
  {
    within{cylinder(0,0,64,140,,12)}
  }
}

```

### PPX-Apparatur: Ionenoptik mit flachen Linsen und Flugrohren

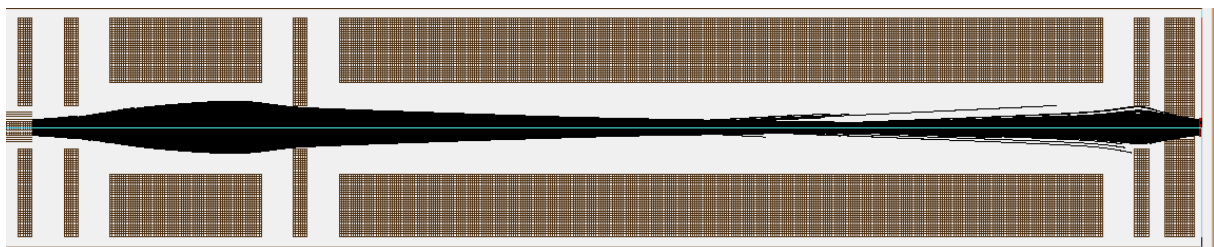


Abbildung 79: Ionenstrahlprofil für neues Apparaturdesign.

Tabelle 16: Beste Parameter für Betrieb der Ionenoptik nach SIMION-Simulation.

$U_R$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_4$	$L_5$	ROY
1000	-1000	500	-1000	-1000	580	93.1%



## **SIMION Gem-file: AlteLinsen-flach-lang2.gem**

pa\_define(160,160,1580,p,xy) ; 3D Planar xy mirrored  
; scaled for 0.25 mm/grid unit

```
e(1)
    {fill{
        within{cylinder(0,0,1570,14,,40)}
    }}
e(2)
    {fill{
        within{cylinder(0,0,1570,20,,40)}
        notin{cylinder(0,0,1570,18,,40)}
    }}
e(3)
    {fill{
        within{cylinder(0,0,1550,144,,20)}
        notin{cylinder(0,0,1550,30,,20)}
    }}
e(4)
    {fill{
        within{cylinder(0,0,1490,144,,20)}
        notin{cylinder(0,0,1490,30,,20)}
    }}
e(5)
    {fill{
        within{cylinder(0,0,1430,144,,200)}
        notin{cylinder(0,0,1430,60,,200)}
    }}
e(6)
    {fill{
        within{cylinder(0,0,1190,144,,20)}
        notin{cylinder(0,0,1190,30,,20)}
    }}
e(7)
    {fill{
        within{cylinder(0,0,1130,144,,1000)}
        notin{cylinder(0,0,1130,60,,1000)}
    }}
e(8)
    {fill{
        within{cylinder(0,0,90,144,,20)}
        notin{cylinder(0,0,90,30,,20)}
    }}
e(9)
    {fill{
```

```

within{cylinder(0,0,50,144,,40)}
  notin{cylinder(0,0,49,20,,38)}
}

```

e(10)

```

{fill{
within{cylinder(0,0,02,144,,4)}
}}

```

e(11)

```

{fill{
within{cylinder(0,0,1575,158,,1580)}
  notin{cylinder(0,0,1575,155,,1580)}
}}

```

#### D. Berechnung der Dicke der Interphase aus der eingetragenen Ladungsmenge

Aus der Ladungsmenge  $Q$  lässt sich durch Einbeziehung der Elementarladung  $e$  die Teilchenzahl  $N$  wie folgt berechnen:

$$N = \frac{Q}{e} \quad \text{Gleichung (83)}$$

Unter Zuhilfenahme der Avogadrokonstante  $N_A$  kann aus der Teilchenzahl  $N$  die Stoffmenge  $n$  berechnet werden:

$$n = \frac{N}{N_A} \quad \text{Gleichung (84)}$$

Das Volumen der ausgebildeten Cäsiuminterphase  $V_{Cs}$  wird aus dem molaren Volumen von Cäsium <sup>[1]</sup>  $V_{m,Cs}=68.86 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  und der Stoffmenge gemäß Gleichung (85) berechnet:

$$V_{Cs} = n \cdot V_{m,Cs}. \quad \text{Gleichung (85)}$$

Das molare Volumen ergibt sich dabei aus dem Quotienten der molaren Masse <sup>[1]</sup>  $M=132,905 \text{ g mol}^{-1}$  und der Dichte von reinem Cäsium <sup>[1]</sup>  $\rho=1.93 \text{ g cm}^{-3}$ :

$$V_{m,Cs} = \frac{M}{\rho} \quad \text{Gleichung (86)}$$

Durch die Kenntnis der bestrahlten Fläche  $A=5.05655 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$  lässt sich nach

Gleichung (87) die Dicke der entstandenen Interphase  $d$  berechnen:

$$d = \frac{V_{Cs}}{A} \quad \text{Gleichung (87)}$$

### E. Resistive und kapazitive Anteile eines PPX-Films mit NIPs (D05)

Tabelle 17: Resistive und kapazitive Anteile der eingetragenen Ladungsmenge für ein Langzeitbombardement Cs<sup>+</sup>@PPX|Pt|Glas mit NIPs.

U <sub>rep</sub>	kapazitiv / $\mu$ C	resistiv/ $\mu$ C	gesamt/ $\mu$ C
5	5.34	21.09	26.43
10	3.70	44.70	48.40
14	0.89	50.15	51.04
18	0.90	51.74	52.64
20	1.46	70.03	71.49

### F. Resistive und kapazitive Anteile eines PPX-Films ohne NIPs (D04)

Tabelle 18: Kapazitive und resistive Anteile der eingetragenen Ladungsmenge für ein Langzeitbombardement Cs<sup>+</sup>@PPX|Pt|Glas ohne NIPs.

U <sub>rep</sub>	kapazitiv / $\mu$ C	resistiv/ $\mu$ C	gesamt/ $\mu$ C
5	0.18	3.38	3.56
8	0.28	4.36	4.65
10	0.15	7.00	7.15
12	0.29	9.95	10.25
16	0.34	9.30	9.65
18	0.40	11.76	12.15

### G. Korrelation der Zeitkonstante mit der Repellerspannung für Cs<sup>+</sup>@PPX|Me

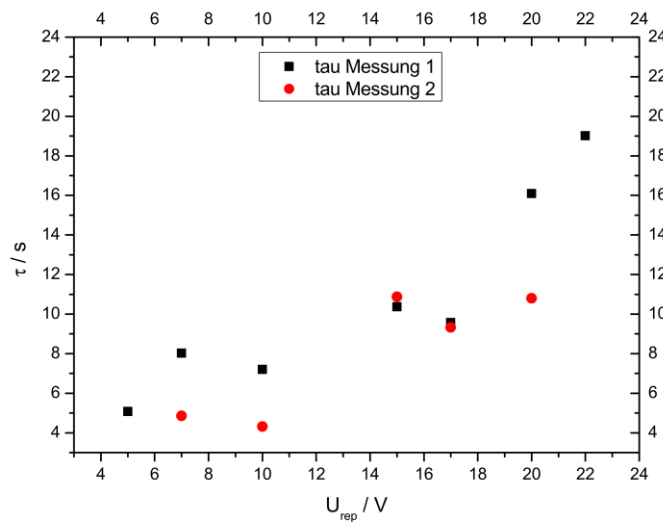


Abbildung 80: Zeitkonstanten Cs<sup>+</sup>@PPX|Au|Pt|Glas (TM201212\_02S02).

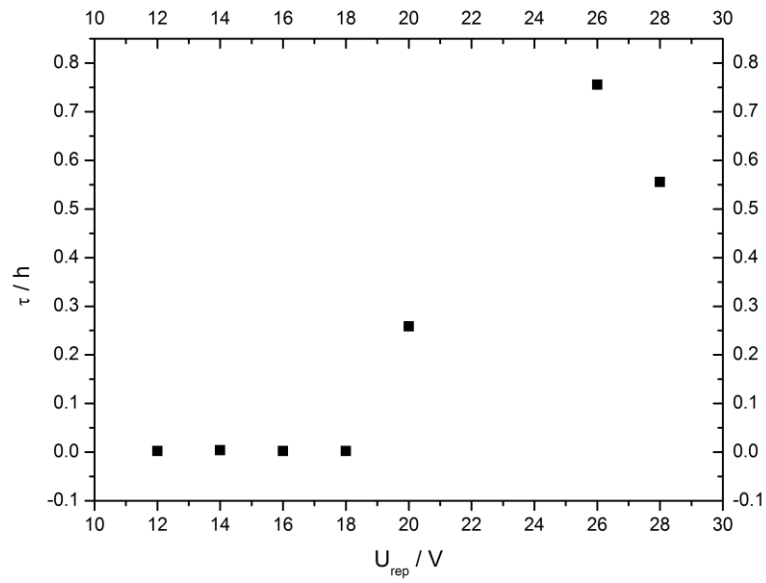


Abbildung 81: Zeitkonstante von  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{NiS01}$  mit NIPs.

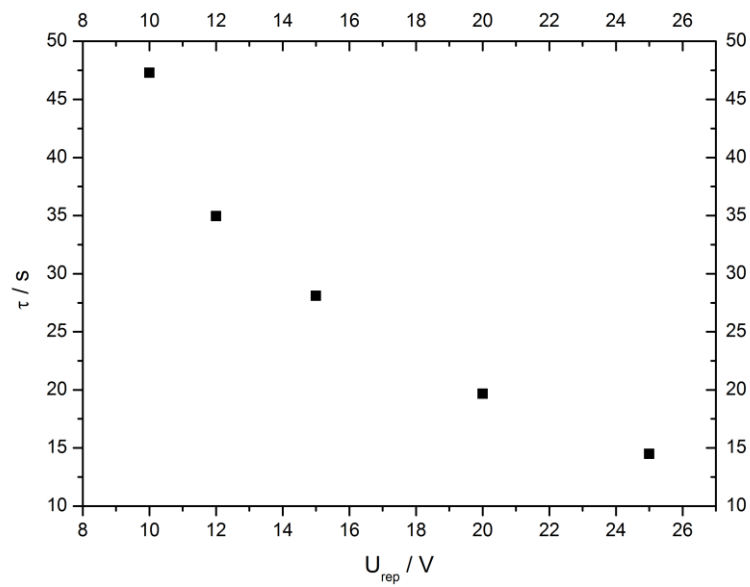


Abbildung 82: Korrelation der Zeitkonstante in Abhängigkeit von der Repellerspannung für ein Langzeitbombardement von  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Pt}|\text{Glas}$  ohne NIPs.

## H. Analyse der Approximationskurven mit laufendem Parameter c und festgelegtem Parameter für c mit 1 bzw. 2

Tabelle 19: Approximationsparameter c für die Strom-Spannungs-Kurven relevanter Proben.

Probenname	Materialzusammensetzung	Fitparameter	R <sup>2</sup>
VW22012013S03	KPPXCu	2.05	0.99419
		2.00	0.96535
VW220122013D01	KPPXCu	1.00	0.99
		0.98	0.97
VW19072013D04	KPPXCu		
VW31072013S02	KPPXCu	2.00	0.9626
		3.00	0.997
VW01082013S05	RbPPXCu	2.82	0.99738
		2.00	0.9801
VW132012013S05	CsPPXCu	2.00	0.98316
		2.93	0.97658
VW13122013S01	CsPPXNi	2.53	0.99104
		2.00	0.98136
VW05022014D05	CsPPXPtGlas	1.39	0.997945
		1.00	0.989
VW05022014D04	CsPPXPtGlas	2.00	0.996297
		2.13	0.9959
VW131213NiS02	CsPPXNi	2.00	0.951589
		3.27	0.9824
VW11122013Est02	CsEstPPX	2.07	0.93909
		2.00	0.944401
VW111213NiS04	CsPPXNi	2.00	0.926155
		3.01	0.93879
VW05022014D07	KPPXPtGlas	1.00	0.973742
		1.62	0.96593
VW05022014D08	KPPXPtGlas	2.48	0.9941
		2.00	0.990156
TM2012_02S02	CsPPXAuPtGlas		
	Messung 1	1.51	0.97584
	Messung 2	1.51	0.96966
TM2012_02S07	CsPPXPtGlas		

# I. Matrixmessung Blindprobe, BIIT mittels Cs<sup>+</sup>@PPX|PPX|Me, M|Me

Tabelle 20: ToF-SIMS Messungen für Alkalimetall-Metall-Systeme und Blindproben PPX-Metall.

	<b>Cu</b>	<b>Pt</b>	<b>Ni</b>
<b>Cs-PPX</b>	CsPPXCu_Jan_PosE	VW05022014D05, VW05022014D04 (nach U-I-Kennlinien) und VW05022014S04 (U <sub>rep</sub> =20V)	VW311213S01,VW111213NiS02(nach U-I-Kennlinie und U <sub>rep</sub> =20V)
<b>PPX</b>	X	VW05022014S06	VW11122013_NiS01
<b>Cs</b>	-	X	CsNiJuni2014

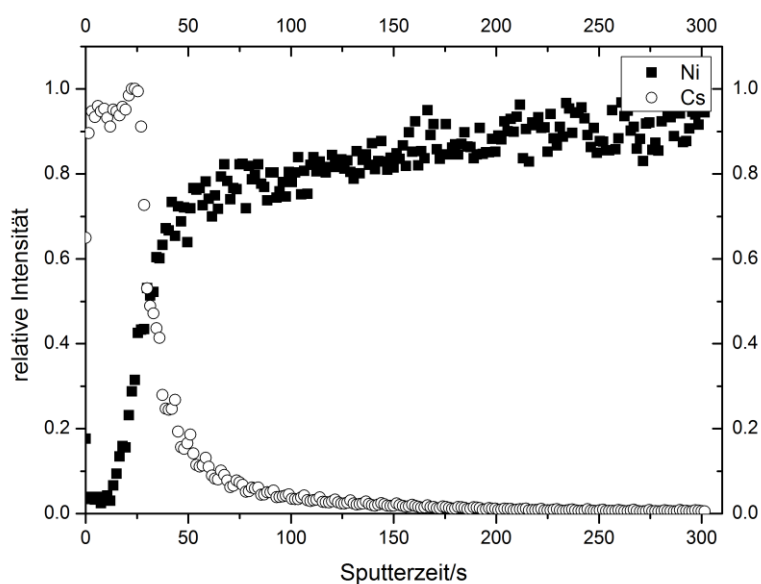


Abbildung 83: Tiefenprofil eines Cs<sup>+</sup>@Ni.

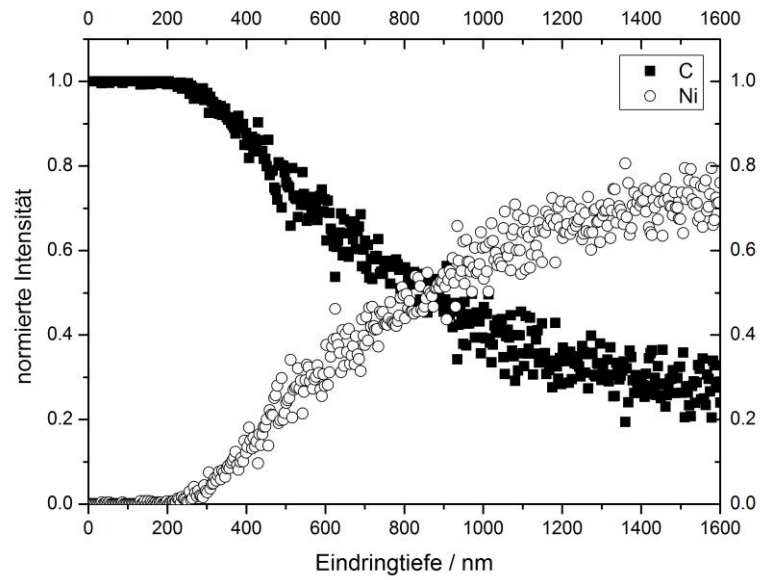


Abbildung 84: Tiefenprofil der Blindprobe von PPX|Ni.

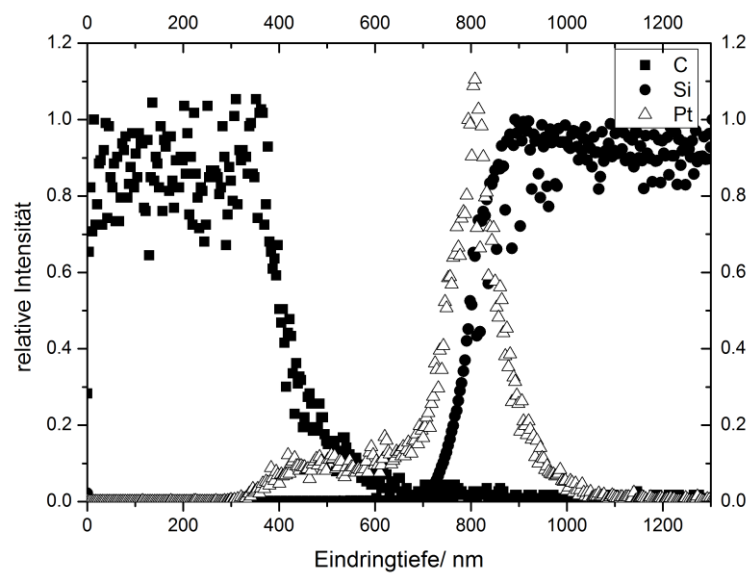


Abbildung 85: Tiefenprofil einer Blindprobe eines PPX|Pt|Glas.

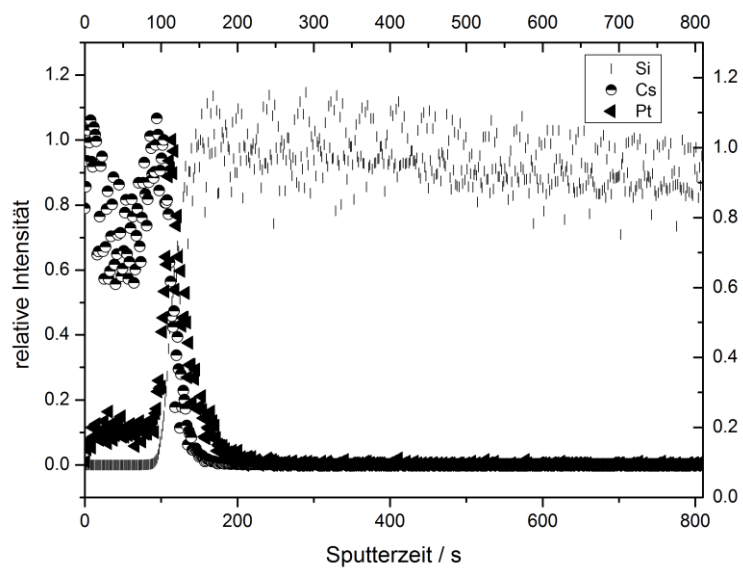


Abbildung 86: Tiefenprofil eines Cs<sup>+</sup>@Pt|Glas.

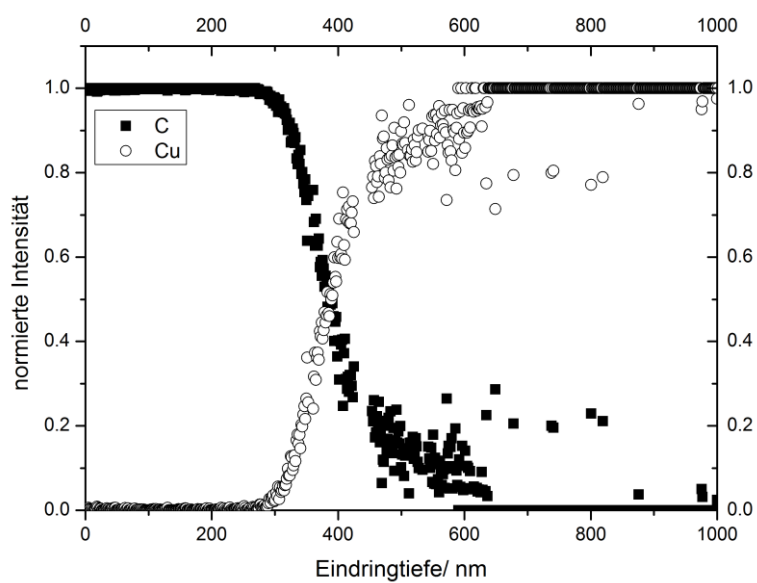


Abbildung 87: Tiefenprofil der Blindprobe eines PPX|Cu.



### J. 3D Konzentrationsprofile der relevanten Elemente des K<sup>+</sup>@PPX|Pt|Glas

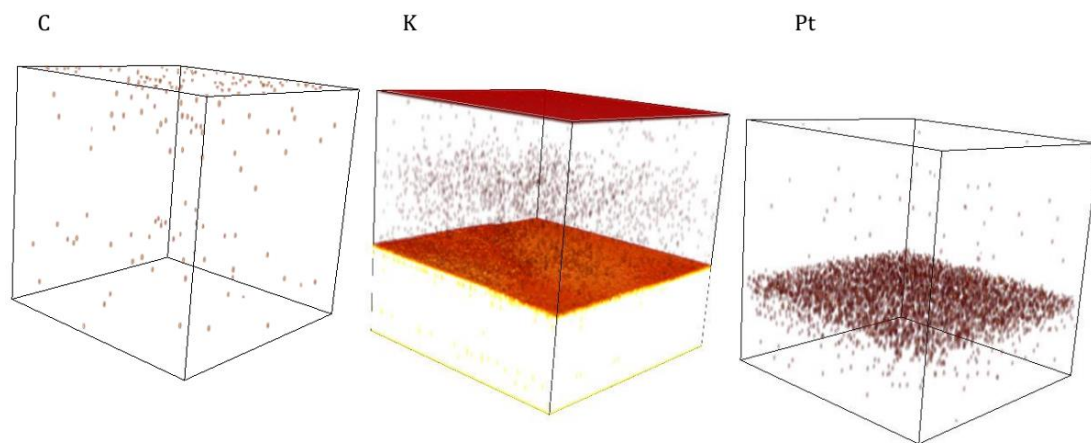


Abbildung 88: 3D Konzentrationsprofile von C, K und Pt für ein Kaliumbombardement auf einen PPX-Film, der auf einem platiniierten Glassubstrat aufgebracht ist K<sup>+</sup>@PPX|Pt|Glas ToF SIMS Profile von Cs<sup>+</sup>@PPX|Pt|Glas.

### K. 3D Konzentrationsprofile von Cs<sup>+</sup>@PPX|ESt

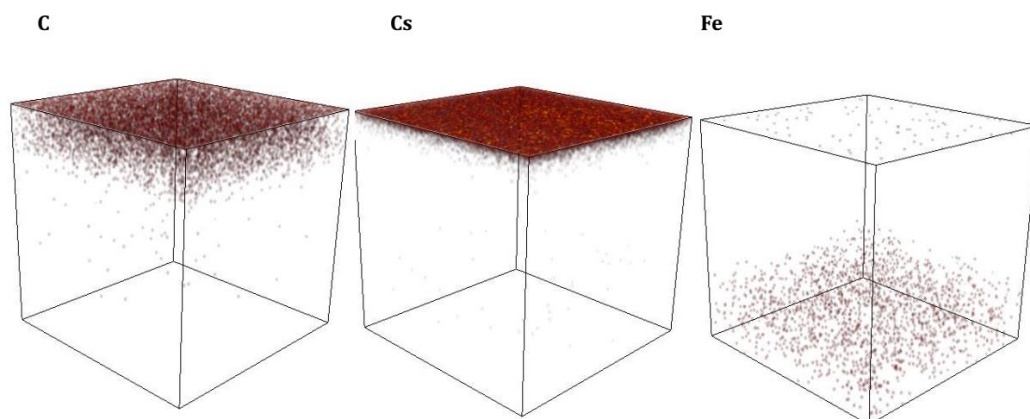


Abbildung 89: 3D Konzentrationsprofil C, Cs und Fe eines Cs<sup>+</sup>@PPX|ESt.

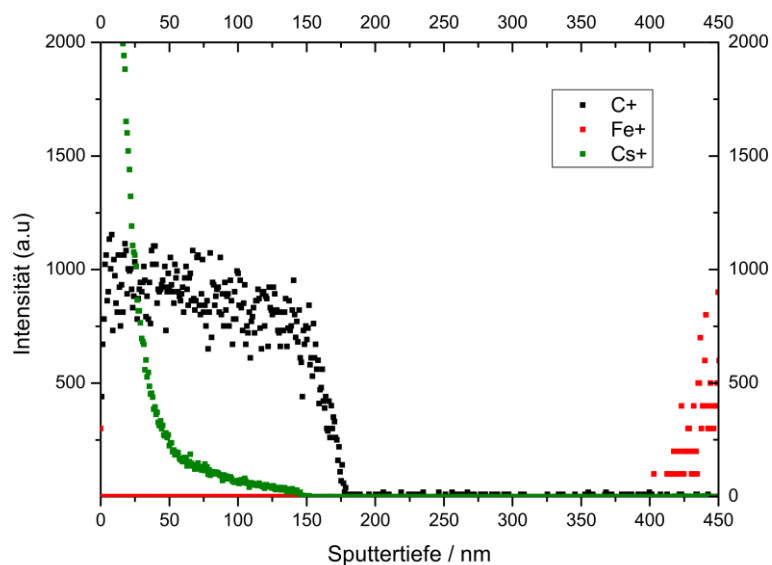


Abbildung 90: Tiefenprofil von C, Fe und Cs mit Ablösung des Polymerfilms vom Edelstahlsubstrat.

## L. Strom-Spannungs-Kurven der Messungen von Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni (CsPPXNi S01 und S02).

Tabelle 21: Approximationsparameter der Strom-Spannungs-Kurven von Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni.

Approximationsparameter	NiS01, NIPs	NiS02, ohne NIPs
<b>a</b>	17.32 pA	18.44 pA
<b>b</b>	0.10862 pAV <sup>-2</sup>	0.03754 pAV <sup>-2</sup>
<b>c</b>	2	2
<b>R<sup>2</sup></b>	0.95	0.98

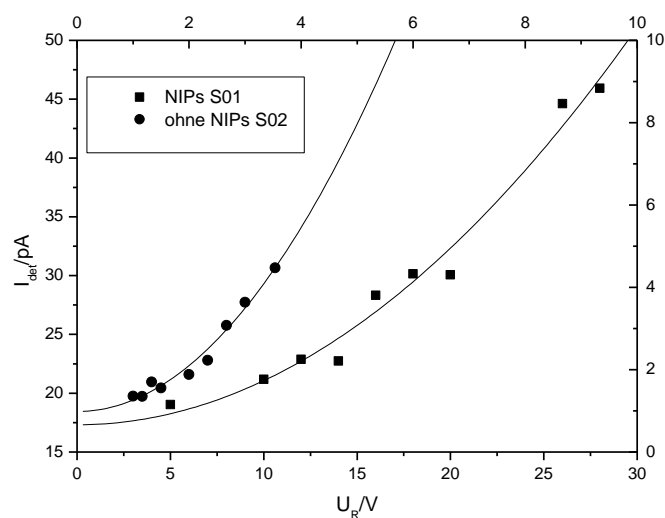


Abbildung 91: Strom-Spannung-Kurven von Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni, einerseits mit NIPs (S01) und andererseits ohne NIPs (S02).

**M. Top view der Signale Cs, Na und K von Cs<sup>+</sup>@PPX|Cu**

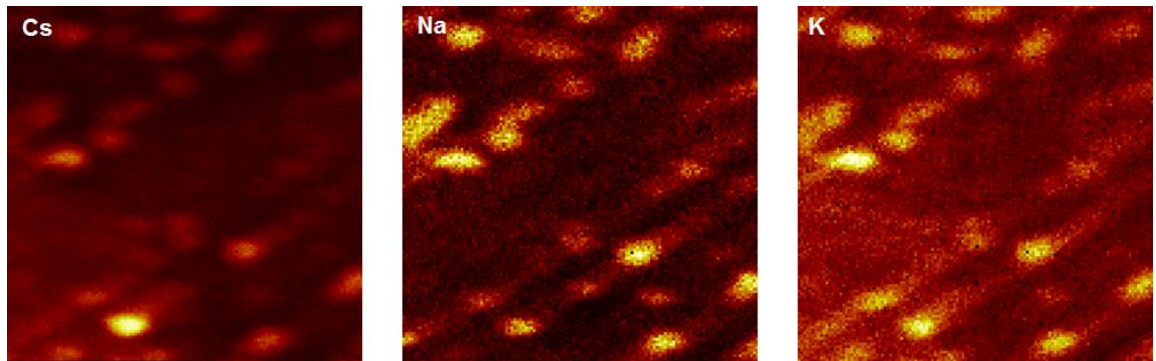


Abbildung 92: Top view der Signale Cs, Na und K eines Langzeitbombardements von Cs<sup>+</sup>@PPX|Cu.

**N. 3D Konzentrationsprofile von K und Cs nach konsekutivem Bombardement**

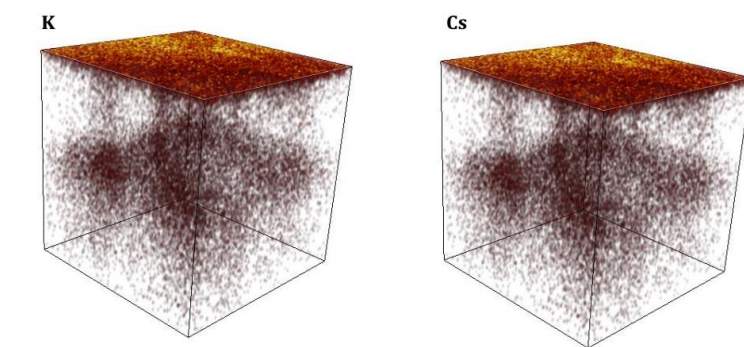


Abbildung 93: 3 D Konzentrationsprofil von K und Cs.

**O. 3D Konzentrationsprofile von Cs<sup>+</sup>@PPX|Ni**

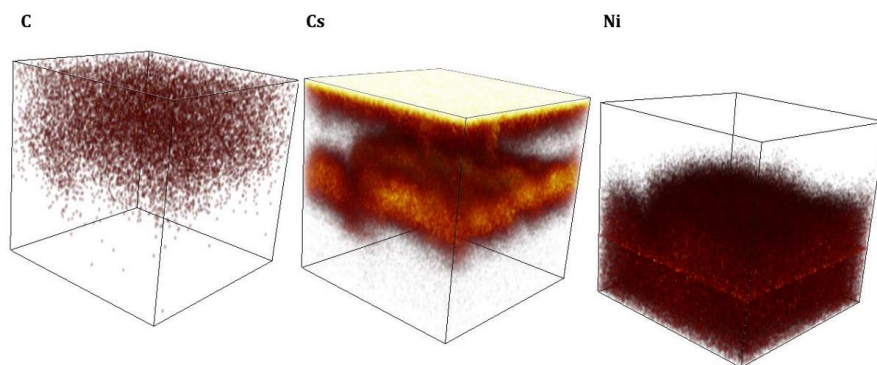


Abbildung 94: 3 D Konzentrationsprofile von Kohlenstoff, Cäsium und Nickel für einen PPX-Film mit NIPs.

**P. ToF-SIMS Tiefenprofilierung von Cs<sup>+</sup>@PPX|Au|Pt|Glas TM201212\_02S01 und TM211212\_02S02**

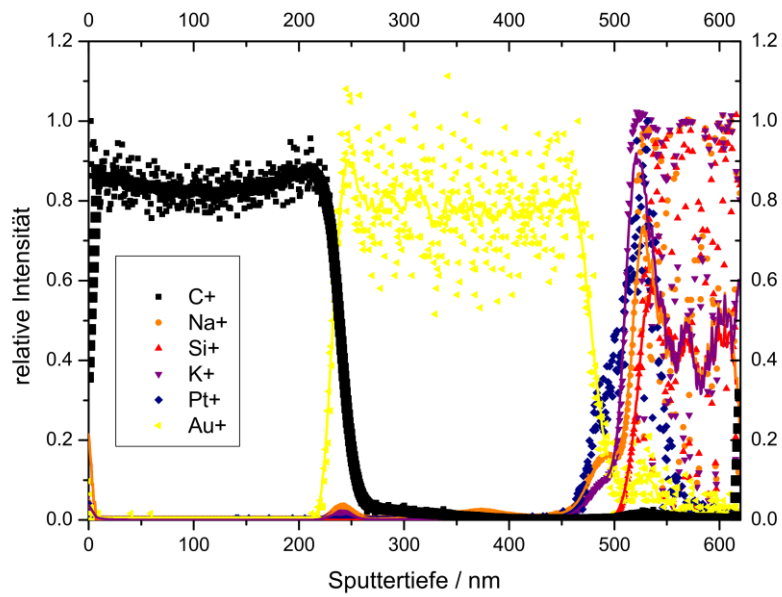


Abbildung 95: Tiefenprofil der Blindprobe eines deponierten PPX-Films auf Cs<sup>+</sup>@PPX|Au|Pt|Glas, TM201212\_02S01.

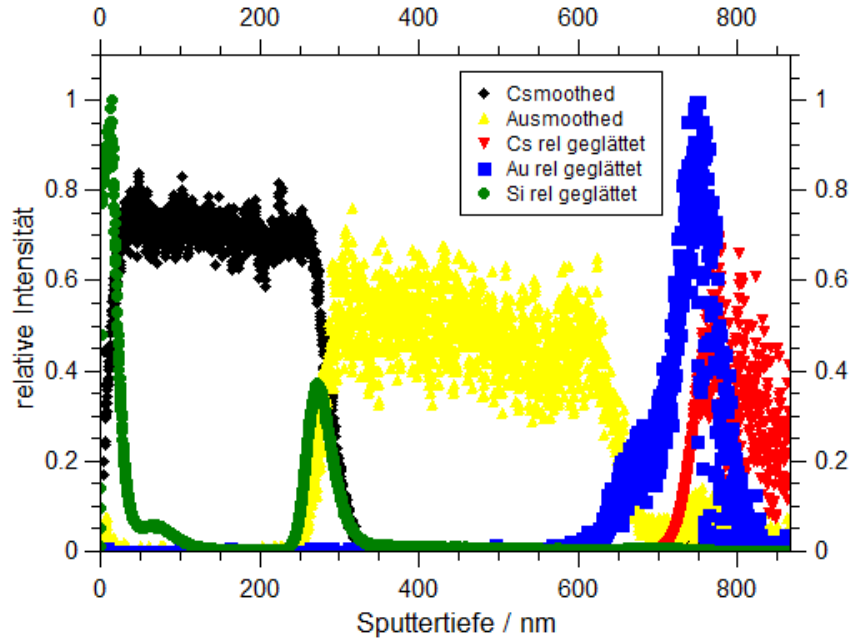


Abbildung 96: Tiefenprofil von Cs<sup>+</sup>@PPX|Au|Pt|Glas, TM201212\_02S02.

**Q. ToF-SIMS Profile von Cs<sup>+</sup>@PPX|Au und Blindprobe des PPX-Films auf der massiven Goldelektrode**

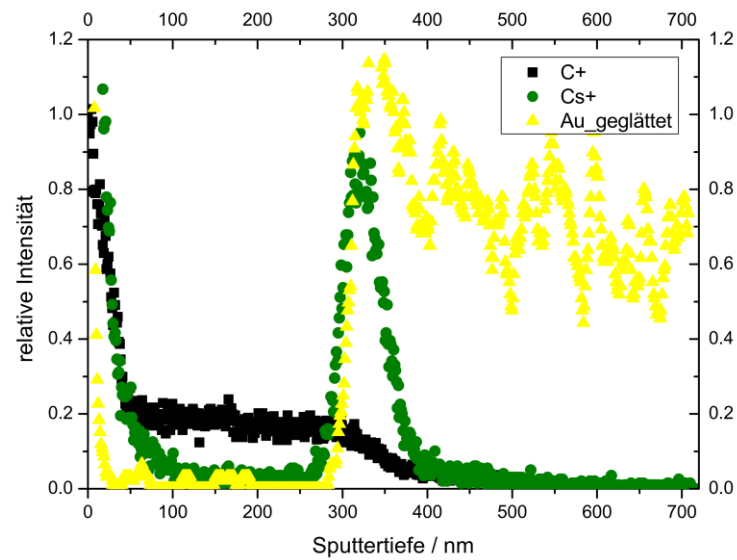


Abbildung 97: Cs<sup>+</sup>@PPX|Au (Werte des Goldsignals über 50 Werte gemittelt).

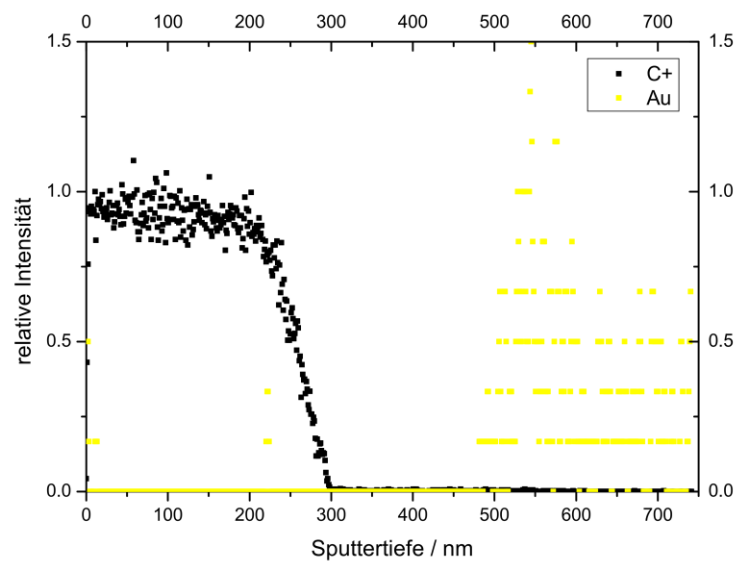


Abbildung 98: ToF-SIMS Profil einer Blindprobe PPX|Au.

## R. Dickenkorrigierte Auftragung der Strom-Spannungs-Kurven aus einem Cs<sup>+</sup>@PPX|Au

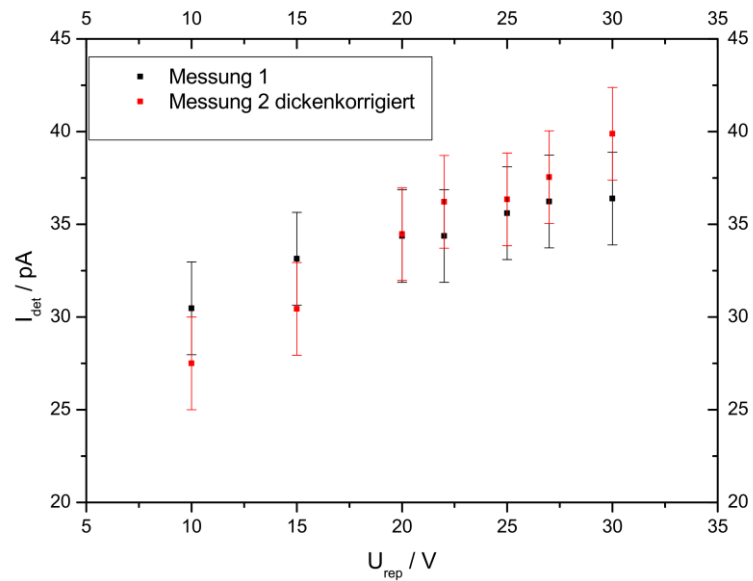


Abbildung 99: Dickenkorrigierte Auftragung der Strom-Spannungs-Kurven eines Cs<sup>+</sup>@PPX|Au.

## S. Tiefenprofil der Goldabscheidung an der Oberfläche des PPX-Films TM201212\_02\_S02

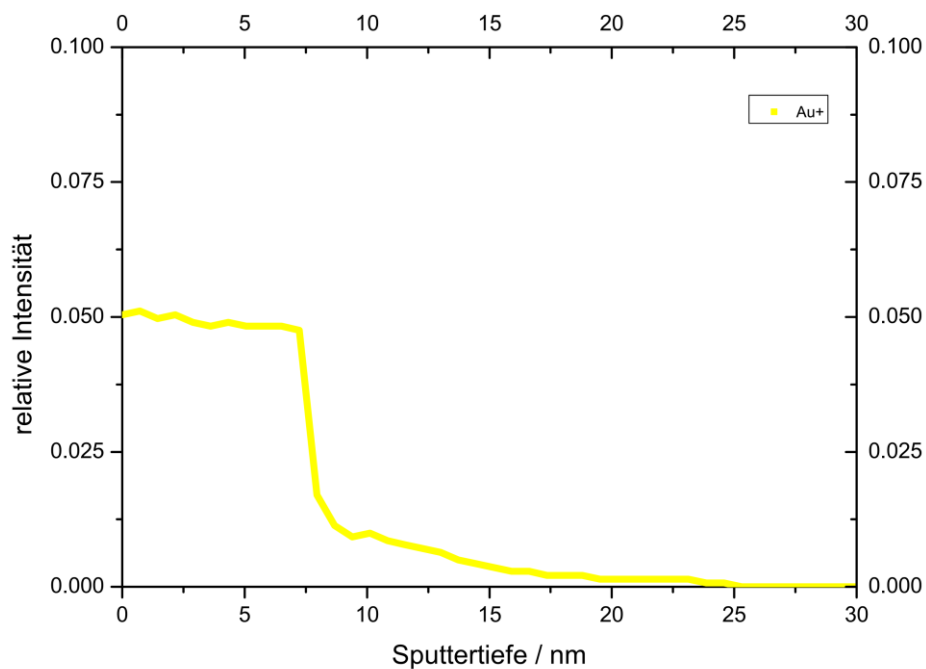


Abbildung 100: Tiefenprofil von deponiertem Gold an der Oberfläche des PPX-Films.

## T. 3D Konzentrationsprofil TM201212\_02\_S03

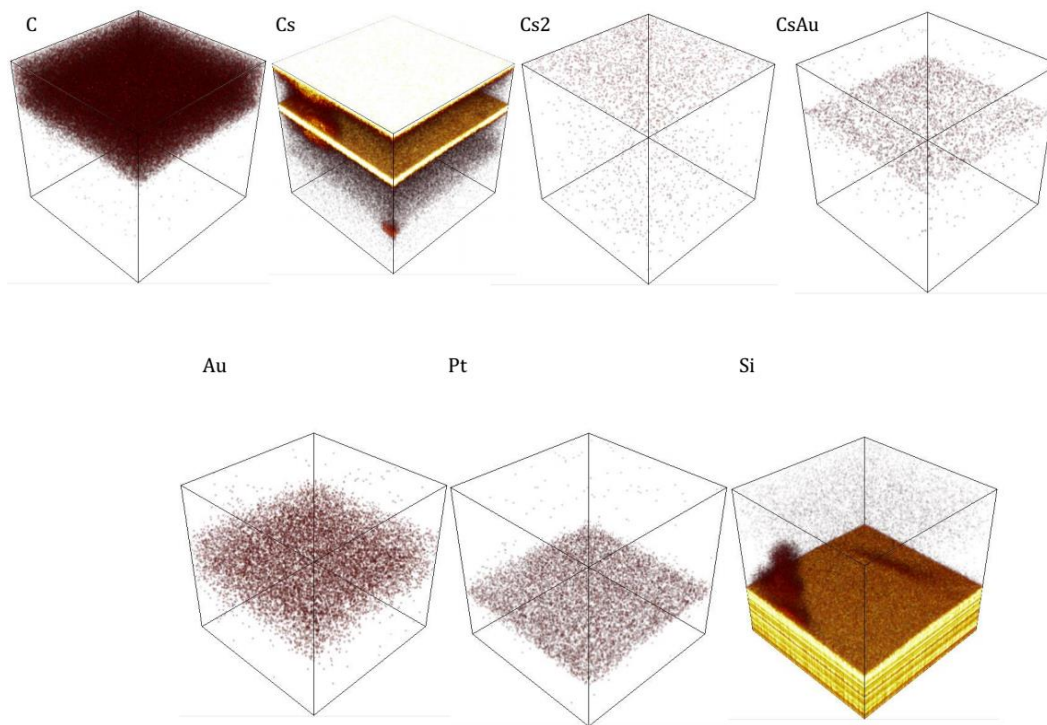


Abbildung 101: 3D Konzentrationsprofil von C, Cs, Cs<sub>2</sub>, CsAu, Au, Pt und Si einer Probe der Abfolge Cs+@PPX|Au|Pt|Glas\_TM201212\_02S03.

## U. I vs- U<sup>2</sup> für temperaturabhängige Messung für Cs+@PPX |EST

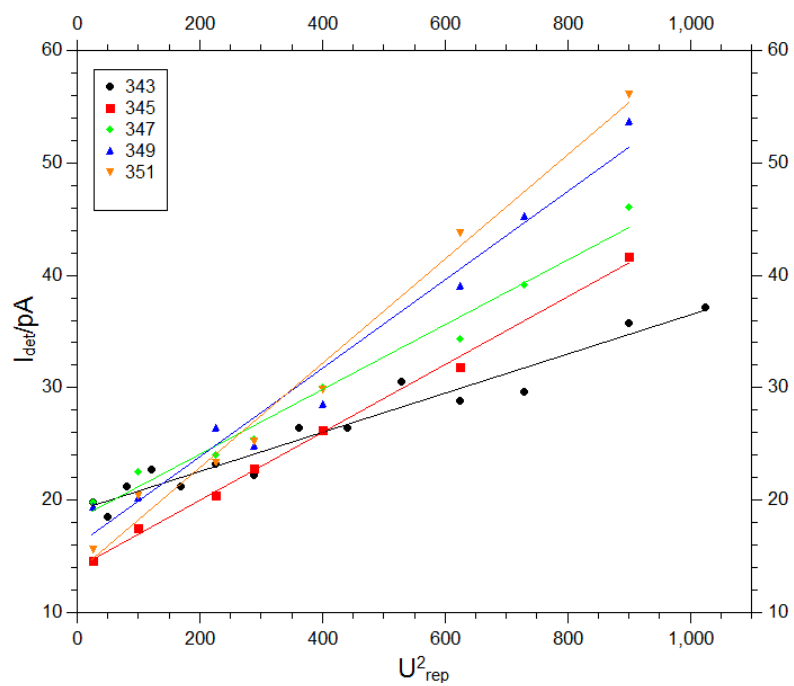


Abbildung 102: Auftragung von I vs U<sup>2</sup> für temperaturabhängige Messung von Cs+@PPX|EST.

## V. $I$ vs- $U^2$ für temperaturabhängige Messung für $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Ni}$

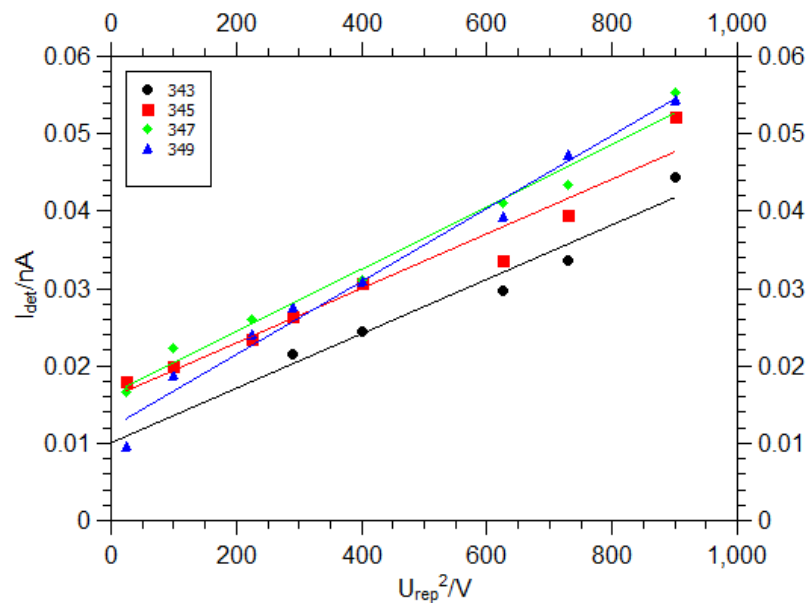


Abbildung 103:.. Auftragung von  $I$  vs.  $U^2$  für temperaturabhängige Messung für  $\text{Cs}^+@\text{PPX}|\text{Ni}$ .



## **8. Wissenschaftlicher Werdegang**

